

^2H -NMR-Untersuchungen an amorphen und kristallinen Hochdruckeisphasen

Vom Fachbereich Physik
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation von
Dipl.-Phys. Marco Scheuermann
aus Alzenau i. Ufr.

Darmstadt 2008

D 17

Referent: Prof. Dr. Franz Fajara
Korreferent: Prof. Dr. Michael Vogel

Tag der Einreichung: 01.07.2008
Tag der Prüfung: 27.10.2008

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Wasser und Eis	3
2.1	Allgemeine Eigenschaften & Besonderheiten	4
2.1.1	Anomalien	5
2.1.2	Dynamik im Eis	7
2.2	Kristalline Eisphasen	8
2.2.1	Eis II	10
2.3	Polyamorphismus in Wasser	13
2.3.1	HDA	14
2.3.2	LDA	14
2.3.3	VHDA	15
2.3.4	Amorphe Eise – eine kurze Bestandsaufnahme	16
	Experimente & Simulationen	16
	2. Kritischer Punkt & Glasübergang	16
	Metastabilität & Kinetik	17
	Verhältnis von LDA, HDA und VHDA	18
3	Gepulste Kernspinresonanz	21
3.1	Grundlagen der NMR	21
3.1.1	Einführung	22
3.1.2	Relaxation	23
	Spin-Gitter-Relaxation	23
	Spin-Spin-Relaxation	24
3.1.3	Quantenmechanische Betrachtung	24
	Dichteoperator	25
	Wechselwirkungen	26
	Rotierendes Koordinatensystem & Hochfrequenzpulse	29
3.2	Molekulare Dynamik & Korrelationsfunktionen	31
3.2.1	Theorie der Spin-Gitter-Relaxation	31
3.2.2	Das Stimulierte Spin-Echo	36
	Analogie zwischen Stimuliertem Echo und Neutronenstreuung	38

4	Experimentelle Aspekte	41
4.1	Probenpräparation	41
4.2	Röntgenbeugung	45
4.2.1	Das Diffraktometer	46
4.2.2	Messdaten	47
4.3	Kernspinresonanz	48
4.3.1	Das NMR-Spektrometer	49
4.3.2	NMR-Experimente	49
	Spin-Gitter-Relaxation	49
	Stimuliertes Spin-Echo	52
5	Messungen an amorphem Eis	55
5.1	Charakterisierung	55
5.2	Der Übergang von HDA und VHDA nach LDA	58
	Diskussion	61
	Fazit	65
6	Experimente an Eis II	67
6.1	T_1 -Messungen	68
6.2	Stimulierte Echo-Experimente	73
6.3	Simulationen	78
6.4	Diskussion	81
7	Zusammenfassung	85
8	Summary	87
A	Kubisches Eis	89
B	Eis II	91
C	Simulationen	93
	Literaturverzeichnis	97

Kapitel 1

Einleitung

Wasser ist die einzige Substanz, die auf der Erde natürlich in ihren drei Aggregatzuständen vorkommt. Eine Verwendung als Referenzsystem bietet sich daher an. So beruhte die Definition des Kilogramms ursprünglich auf der Masse eines Liters Wasser. Die Celsius-Temperaturskala wird durch Gefrier- und Siedepunkt des Wassers bei Raumdruck festgelegt, das Kelvin durch den Tripelpunkt. Auch die Kalorie wird von der zum Erhitzen von Wasser notwendigen Wärmemenge abgeleitet.

Der Mensch beschäftigt sich natürlich schon viel länger mit der Bedeutung und den Eigenschaften des Wassers, als die Einführung eines physikalischen Einheitensystems zurückliegt. Wasser ist alltäglich, seine Charakteristika erscheinen uns als selbstverständlich und normal. Doch das sind sie nicht, Wasser ist außergewöhnlich, und obwohl es seit langem und äußerst intensiv studiert wird, ist es eine erstaunlich wenig verstandene Substanz.

Die feste Form des Wassers, Eis, bildet in Abhängigkeit von den thermodynamischen Zustandsgrößen Temperatur und Druck viele strukturelle Modifikationen aus. Zur Zeit sind 15 kristalline Eisstrukturen bekannt, kein anderer einkomponentiger Stoff besitzt ein so reichhaltiges Phasendiagramm. Zudem unterscheidet man auch drei amorphe Formen des Eises. Ein derartiger *Polyamorphismus* ist ebenfalls extrem selten. Hier wird insbesondere der Zusammenhang zwischen den einzelnen Modifikationen diskutiert, sowie die Frage, ob diese als Gläser des flüssigen Wassers anzusehen sind.

Entsprechend dem breiten Interesse an den Eisphasen ist eine Vielfalt an Methoden zu ihrem Studium etabliert. Neben Simulationen sind das unter anderem die elastische und die inelastische Neutronen-, Röntgen-, und Lichtstreuung, die Dielektrik, die Kalorimetrie, und Messungen von Wärmekapazität und -leitfähigkeit. Das große Potential der hier zum Einsatz kommenden Kernspinresonanz zeigt sich an Resultaten zur molekularen Dynamik in gewöhnlichem hexagonalen Eis [33].

Im hexagonalen Eis konnten zwei unterschiedliche dynamische Prozesse identifiziert werden. Der schnellere äußert sich in tetraedrischen Reorientierung-

gen und wird durch eistypische Defekte hervorgerufen. Der langsamere Prozess sorgt für den Transport ganzer Wassermoleküle über einen Zwischengittermechanismus.

Es liegt nahe, diese am hexagonalen Eis erworbenen methodischen und physikalischen Kenntnisse nun auch auf hochdichte Eisphasen anzuwenden. Die meisten dieser Phasen können nach ihrer Erzeugung unter hohem Druck bei genügend tiefen Temperaturen auf Raumdruck entspannt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden drei amorphe Eisphasen und eine kristalline Hochdruckphase, das sogenannte Eis II, hergestellt. Sie sollen durch Deuteronen-NMR Techniken charakterisiert werden. Die benutzten Methoden, Spin-Gitter-Relaxation und Stimuliertes Spin-Echo, sind sensitiv auf Rotationsbewegungen der Wassermoleküle. Relaxationsmessungen dienen insbesondere dazu, die Übergänge der beiden hochdichten amorphen Eise in das niedrigdichte amorphe Eis durch Aufheizen unter Raumdruck zu studieren. Diese Vorgehensweise ist motiviert durch vergleichbare Neutronenstreuexperimente, in denen strukturelle und vibratorische Eigenschaften der amorphen Formen betrachtet wurden [63].

Trotz der gegenüber hexagonalem Eis deutlich erhöhten Dichte im Eis II ist die Struktur sehr offen, da die über Wasserstoffbrücken verbundenen Moleküle Röhren formen. Die strukturellen Unterschiede zum hexagonalen Eis lassen signifikante Auswirkungen auf die molekulare Dynamik im Eis II erwarten. Daher sollen sämtliche Prozesse untersucht werden, die mit Reorientierungsbewegungen auf der beobachtbaren Zeitskala verknüpft sind.

Im folgenden Kapitel werden die besonderen Eigenschaften von Wasser und Eis erläutert. Im Zentrum der Ausführungen stehen das Eis II und die amorphen Eise. Insbesondere erfolgt angesichts der regen Forschung zum Polyamorphismus der Versuch einer kurzen Bestandsaufnahme. Das dritte Kapitel dient dazu, die hervorragenden Möglichkeiten der Deuteronen-NMR zur Untersuchung von molekularer Dynamik darzustellen. Nach der einführenden phänomenologischen Betrachtung werden dazu semiklassische Ansätze gewählt. Zu den in dieser Arbeit benutzten experimentellen Methoden, der Spin-Gitter Relaxationsmessung und dem Stimulierten Echo, werden theoretische Grundlagen angegeben. Kapitel 4 behandelt die wesentlichen experimentellen Aspekte dieser Arbeit. Neben den im Detail beschriebenen NMR-Experimenten sind dies die Probenpräparation und die Röntgendiffraktion zur Strukturanalyse.

In Kapitel 5 werden die Ergebnisse aus den Relaxationsmessungen an den amorphen Eise vorgestellt und diskutiert. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf den Übergängen zwischen den amorphen Eisphasen. Die Untersuchung von Eis II mit Hilfe von Relaxationsmessungen und Stimulierten Echo-Experimenten wird in Kapitel 6 geschildert. Ergänzend durchgeführte *Monte Carlo Markov Chain*-Simulationen werden behandelt, bevor eine umfassende Diskussion der Resultate erfolgt. Kapitel 7 enthält schließlich eine Zusammenfassung der Resultate dieser Arbeit, Kapitel 8 eine Übersetzung dieser Zusammenfassung ins Englische.

Kapitel 2

Wasser und Eis

Wasser ist allgegenwärtig. Es besteht aus dem am häufigsten vorkommenden heteroatomaren Molekül, seine Bedeutung für Mensch und Natur ist enorm. Den weitaus größten Anteil am Wasservorkommen auf der Erde nehmen die Weltmeere mit 97 % ein, entsprechend einem Volumen von $13 \cdot 10^8 \text{ km}^3$. In fester Form, als Polar- oder Gletschereis, liegen rund 2 % vor. In der Atmosphäre befinden sich nur $10^{-3} \%$, die allerdings innerhalb von zwei Wochen erneuert werden. Dieser Umsatz, manifestiert in Verdunstung, Regen und Schneefall, und die Reflektion des Sonnenlichts durch Eis und Wolken sind wesentlich für das globale Klima.

Eine große Rolle für den Menschen spielt natürlich der Zugang zu Trinkwasser. In der Landwirtschaft und vielen anderen Bereichen menschlichen Lebens werden große Mengen Süßwassers benötigt. Dessen umgehend verfügbarer Anteil an der gesamten Wasserkapazität beträgt jedoch nur 0,03 %.

Aus biologischer Sicht ist Wasser nicht nur in klimatischer Hinsicht und als Lebensraum bedeutsam, es bildet auch die mikroskopische Grundlage von Leben. So beruhen Stoffwechselprozesse, biologische Transportvorgänge und die Ausbildung biologischer Strukturen auf den hervorragenden Lösungsmiteleeigenschaften des Wassers.

Diese sowie viele weitere Informationen zu den verschiedenen Erscheinungsformen von Wasser und seiner umfassenden Bedeutung, seinen makroskopischen und mikroskopischen Eigenschaften, sind in einem mehrbändigen Werk, 1972 herausgegeben von F. Franks, zu finden [26]. Ebenfalls verwendet wurde das 1999 veröffentlichte Buch „Physics of Ice“ von V. F. Petrenko und R. W. Whitworth, auf dem auch der folgende Abschnitt über die Eigenschaften von Wasser, insbesondere in seiner festen Form, in wesentlichen Teilen beruht [87].¹ Der daran anschließende Abschnitt behandelt das Auftreten der verschiedenen kristallinen Eisstrukturen, das Hauptaugenmerk liegt dabei auf der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Eisphase II. Im letzten Teil wird ein Blick auf den aktuellen Stand der Forschung zu den amorphen Eisformen geworfen.

¹Dieses Buch sei hier ausdrücklich empfohlen. Zwei erwähnenswerte, jedoch ältere Bücher über Eis stammen von Fletcher und Hobbs [23, 45].

2.1 Allgemeine Eigenschaften & Besonderheiten

Da Wasser fast überall vorhanden ist, treten seine Eigenschaften, bzw. deren Auswirkungen, in der Natur und im menschlichen Alltag deutlich hervor. Die hohe Wärmekapazität bedingt, wegen des großen Wasseranteils im Gewebe (45 kg beim erwachsenen Menschen), einen ausgeglichenen Wärmehaushalt bei höher entwickelten Lebewesen. Gemeinsam mit latenter Wärme und Verdunstungskälte sorgt sie zudem für ein gemäßigtes Klima in der Nähe großer Gewässer. Die große Oberflächenspannung ermöglicht einerseits Wasserläufern ihre namensgebende Fortbewegungsart. Andererseits kann Wasser in kleinste Felsspalten kriechen und bei Frost das Gestein sprengen, was zu Erosion und letztlich der Bildung von Erde führt.

Versetzungen im kristallinen Aufbau von Eis ermöglichen das plastische Fließen von Gletschern, und die Polykristallinität des Eises ist eng verknüpft mit seiner Brüchigkeit, die für die Tragfähigkeit von Eisflächen relevant ist. Wasser kann beim Einfrieren auch käfigartige Strukturen, sogenannte Clathrate, ausbilden, wenn bestimmte Gastmoleküle vorhanden sind, die dann in die Hohlräume eingelagert werden. Clathrathydrate sind als mögliche Energielieferanten, z.B. als Methanhydrat, und wegen ihrer Verwendbarkeit als Speichermedium von praktischer Bedeutung [47].

Alle Eigenschaften des Wassers, ob fest, flüssig oder gasförmig, sind letzten Endes auf das Wassermolekül zurück zu führen, und auf die Wechselwirkung zwischen den Molekülen. Das H_2O -Molekül besteht aus den beiden häufigsten reaktiven Elementen. Das Sauerstoffatom befindet sich so zwischen den beiden Wasserstoffatomen, dass sich – im Elektronen-Grundzustand – eine symmetrische, gekrümmte Form ergibt. Im freien Molekül beträgt der $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ -Winkel $(104,52 \pm 0,05)^\circ$, der $\text{O}-\text{H}$ -Abstand beträgt $(0,9572 \pm 0,0003) \text{ \AA}$.

Die Wasserstoffatome sind kovalent an das Sauerstoffatom gebunden, d.h. die insgesamt 10 vorhandenen Elektronen besetzen die (durch die Anwesenheit der Protonen gestörten) 1s-, 2s- und 2p-Zustände des Sauerstoffs. Letztendlich ergibt sich – im freien Molekül – ein Dipolmoment von $(6,186 \pm 0,001) \cdot 10^{-30} \text{ C m}$ in Richtung der Protonen. Wassermoleküle sind sehr stabil, sie bleiben auch im Eis im wesentlichen bestehen, selbst bei extremen Druck-/Temperaturbedingungen (außer im Eis X).

Neben dem „normalen“ Wasser unterscheidet man noch schweres und über-schweres Wasser, gebildet mit den Wasserstoffisotopen Deuterium (^2H oder D) und Tritium (^3H oder T). Letzteres ist radioaktiv mit einer Halbwertszeit von 12,5 Jahren und extrem selten. Anhand seines Anteils im Wasser kann man dessen Alter bestimmen. Deuterium ist stabil und damit auch deutlich häufiger, der Isotopen-Anteil beträgt ca. 0,015 %. In der Natur bilden sich allerdings vorwiegend HDO - anstelle von D_2O -Molekülen. Aus chemischer Sicht sind sich H_2O

und D_2O sehr ähnlich, wegen der höheren Masse ist die Reaktionsgeschwindigkeit beim Einsatz von schwerem Wasser jedoch deutlich herabgesetzt. Dies gilt insbesondere für biochemische Reaktionen in lebenden Organismen [26].

In allen drei Aggregatzuständen des Wassers entstehen Strukturen, also der Zusammenschluss einzelner Moleküle, durch Wasserstoffbrückenbindungen. Dieser Bindungstyp ist überwiegend klassisch elektrostatischer Natur und spielt besonders beim Wechselwirken von Wasserstoff mit den hochgradig elektronegativen Atomen Fluor, Sauerstoff und Stickstoff eine große Rolle, z.B. auch in HF und NH_3 . Im Wasser ist das Wasserstoffatom einerseits kovalent innerhalb des Moleküls gebunden, andererseits kann es zum benachbarten Sauerstoffatom eine Wasserstoffbrückenbindung eingehen: $O-H \cdots O$. Energetisch bevorzugt die Wasserstoffbrücke die Linearität, d.h. das Proton befindet sich in etwa auf der Verbindungslinie zwischen den beiden Sauerstoffkernen. Die Stärke einer Wasserstoffbrückenbindung liegt typischerweise zwischen der einer kovalenten und der einer van der Waals-Bindung.

Jedes H_2O -Molekül kann sowohl mittels seiner beiden Wasserstoffatome zwei Wasserstoffbrückenbindungen aufbauen (als Protonen-Donator) als auch zwei weitere annehmen (als Protonen-Akzeptor). Die Akzeptor-Stellen liegen dabei tetraedrisch den $O-H$ -Bindungen gegenüber. Dies führt unter Beachtung der Linearität der Brückenbindung zur dreidimensionalen Netzbildung mit lokal tetraedrischer Symmetrie. Mit zunehmender Größe der Cluster nimmt dabei der $O-O$ -Abstand R_{OO} ab und nähert sich dem Wert in Eis von $2,8 \text{ \AA}$. Bei der Entstehung dieser Cluster tritt ein selbstverstärkender Effekt auf, der auf der Kooperativität der Wasserstoffbrückenbindung beruht, d.h. auf Mehr-Teilchen-Wechselwirkung.

2.1.1 Anomalien

Nahezu jede Eigenschaft des Wassers ist anomal, also vom Verhalten anderer Flüssigkeiten bzw. Substanzen abweichend. Man kann über 50 Beispiele finden. Alle diese Besonderheiten hängen jedoch zusammen, da sie auf den gleichen Ursachen basieren.

Die wohl populärste Anomalie des Wassers ist die der Dichte. Beim Gefrieren unter Raumdruck dehnt sich Wasser um 9 % aus, während bei den meisten anderen Substanzen das Volumen um ca. 10 % abnimmt.² Diese Besonderheit des Wassers ist die Ursache für die bereits erwähnte Erosion.

Ein zweiter Aspekt der Dichteanomalie ist die weitere Kontraktion des Wassers bei Temperaturerhöhung vom Gefrierpunkt ausgehend bis zum Dichtemaximum bei $4^\circ C$. Dieser Effekt ist mit 0,02 % relativ gering, er wird durch die Ausbildung tetraedrischer Netzwerke beim Abkühlen erklärt. Dieses Merkmal ist in anderen Flüssigkeiten ebenfalls sehr selten zu finden. Gemeinsam verursachen

²Silizium und Germanium dehnen sich beim Erstarren ebenfalls aus.

beide Dichteanomalien die stabile Bildung von Oberflächeneis in Gewässern.

Nach dem Prinzip von Le Chatelier führt die geringere Dichte im Eis im Vergleich zum flüssigen Wasser auch zur negativen Steigung der Schmelzkurve im p-T-Phasendiagramm, einer weiteren bekannten Eigenart des Wassers. Höherer Druck erniedrigt also den Schmelzpunkt, dies wird auf einen Kollaps der Netzwerkstruktur (unter Druck) zurück geführt. Allerdings existiert eine tiefste Temperatur, bei der Wasser flüssig sein kann: $T_{min} = -21,985^\circ\text{C}$ bei $p = 209,9 \text{ MPa}$. Bei noch höheren Drücken existieren nämlich Hochdruck-Eisphasen, deren Dichte größer ist als die der Flüssigkeit. Dementsprechend ergibt sich eine positive Steigung der Koexistenzlinie fest-flüssig (vgl. Abb. 2.1).

Diese unterschiedlichen festen Formen von Wasser sind eine weitere Besonderheit, es besitzt das artenreichste Phasendiagramm aller einkomponentigen Systeme. Dementsprechend komplex ist das Phasendiagramm von Eis, dessen Erkundung im Jahre 1900 durch G. Tammann begonnen [108] und durch P. W. Bridgman in der ersten Hälfte des vergangenen Jahrhunderts fortgesetzt wurde [14, 15, 16]. Zur Zeit sind 15 verschiedene kristalline Eisphasen bekannt und mehrere amorphe Modifikationen [71, 47]. Nur das „normale“ hexagonale Eis I_h kommt auf der Erde natürlich vor, da alle anderen Eisformen extreme Druck- bzw. Temperaturbedingungen benötigen. Einzige Ausnahme bildet die Atmosphäre, in der sowohl kubisches Eis I_c als auch amorphes Eis nachgewiesen wurde [47]. Dies wird durch die Bildung kleiner Cluster aufgrund von Oberflächeneffekten erklärt.

Darüber hinaus sind sowohl verschiedene kristalline Eisphasen als auch amorphes Eis außerhalb unseres Planeten zu finden.³ Als einziger weiterer Planet, nach derzeitigem Kenntnisstand, verfügt der Mars über Eis. Viele Monde des äußeren Sonnensystems, v.a. des Jupiters und des Saturns, bestehen teilweise aus kristallinem Hochdruckeis. Druck- und Temperaturverhältnisse deuten z.B. auf die Existenz von Eis II im Jupitermond Ganymed hin [25]. Der Hauptanteil zahlreicher Kometen ist amorphes Eis, das in großen Mengen auch als interstellarer Staub vorkommt.

Bemerkenswert ist, dass nicht alle bekannten Eis-Modifikationen im zugänglichen Temperatur- und Druckbereich thermodynamisch stabil vorliegen. Viele sind nur metastabil im Stabilitätsbereich anderer Eisphasen zu finden, darunter alle amorphen Formen und einige kristalline Strukturen. Zudem können zahlreiche Eisphasen nach ihrer Präparation in andere Bereiche des Phasendiagramms gebracht werden, ohne dass sie transformieren. Insbesondere gilt dies für schnelles Abkühlen auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff, $T = 77 \text{ K}$. Anschließend kann der Druck reduziert werden, um die Eisprobe bei Raumdruck (und tiefen Temperaturen) zu vermessen. Sie verbleibt für eine ausreichend lange Zeit in ihrem metastabilen Zustand, da die für eine Phasenumwandlung notwendige Bewegung der Moleküle bei so tiefen Temperaturen stark gehemmt ist.

³Astronomen verwenden den Begriff „Eis“, im Unterschied zu diesem Text, nicht nur für festes Wasser.

2.1.2 Dynamik im Eis

Eis ist ein Protonenhalbleiter. Dies ist im Hinblick auf Protonentransport entlang von Wasserstoffbrücken-Ketten interessant, wie er in biologischen Systemen stattfindet. Dort dient Wasser als Protonen-Austauschmedium.

Diese und viele weitere dynamische Eigenschaften von Eis beruhen auf der Bewegung von Atomen im Kristall, von einer Position zu einer anderen. Dazu werden Gitterdefekte benötigt, von denen es im Eis, neben den allgemein üblichen, auch eis-spezifische gibt. Um deren große Bedeutung verstehen zu können, ist es notwendig, eine Vorstellung von der idealen Eisstruktur zu haben.

Die Struktur von hexagonalem Eis I_h entspricht der 1935 von Pauling Vorgeslagenen [86]. Die Sauerstoffatome sind auf einem hexagonalen Gitter angeordnet, nach Art des Wurtzit. Wie bereits beschrieben besitzt jedes Sauerstoffatom vier nächste Nachbarn auf den Ecken eines regulären Tetraeders. Die Wassermoleküle sind über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden. Dabei gibt es keine langreichweitige Ordnung in der Orientierung der Moleküle bzw. in der Anordnung der Protonen. Die möglichen Positionen der Protonen werden durch die beiden Eisregeln beschrieben:

1. An jedem Sauerstoffatom liegen zwei Wasserstoffatome an.
2. Auf jeder O—O-Verbindungsachse gibt es ein Wasserstoffatom.

Die beiden Regeln werden häufig auch nach Bernal und Fowler benannt, die 1933 richtigerweise vermuteten, dass im Eis die Wassermoleküle erhalten bleiben (1. Eisregel) [6]. Allerdings entspricht der H—O—H-Winkel von $104,52^\circ$ im freien Molekül nicht dem Tetraederwinkel von $109,47^\circ$. Im hexagonalen Eis ergibt sich ein H—O—H-Winkel von $106,6^\circ$, so dass einerseits die Moleküle leicht verzerrt sind, und sich andererseits die Protonen nicht exakt zwischen den Sauerstoffatomkernen befinden.

Die Unordnung der Protonenkonfiguration ist, wie schon von Pauling vermutet, auf die nicht ausreichende Abnahme der Enthalpie ΔH durch die regelmäßige Anordnung zurückzuführen. Diese konkurriert nämlich mit der Unordnungsentropie ΔS .⁴ Für eine Transformation muss die Gibbs-Energie abnehmen, d.h. in diesem Fall: $|\Delta H| > T\Delta S$. Dies wird bei 72 K erreicht, hier liegt der Übergang vom Eis I_h in seine protonengeordnete Modifikation Eis XI. Eine derartige Umordnung kann nur unter lokaler Verletzung der Eisregeln erfolgen, da nach diesen die Orientierung jedes Moleküls durch seine Nachbarn festgelegt ist. Solche Defekte, 1951 von Bjerrum vorgeschlagen⁵, sind typisch für eisähnliche Strukturen und werden protonische Punktdefekte genannt. Es gibt vier von ihnen.

⁴Der experimentelle Wert der auf die Unordnung der Protonen zurück zu führenden Nullpunksentropie von Eis I_h beträgt $3,408 \pm 0,19 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, der von Pauling berechnete ist $S_0 = R \ln\left(\frac{3}{2}\right) = 3,371 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

⁵und 1952 in Science veröffentlicht [12].

Zwei dieser protonischen Punktdefekte sind Orientierungsfehler und werden auch Bjerrum-Defekte genannt. Sie entstehen paarweise durch die Drehung eines Moleküls und verletzen somit die zweite Eisregel: Auf einer O—O-Verbindungsachse gibt es kein Proton mehr, auf einer anderen sind zwei vorhanden. Die Existenz einer *leeren* Achse wird als L-Defekt, die *doppelte* Besetzung wird als D-Defekt bezeichnet. Durch Drehungen der Nachbarmoleküle können sich beide Fehler getrennt durch das Gitter bewegen. Die zugrundeliegende Reorientierung der Eismoleküle ist, wegen des zugehörigen Dipolmoments, Voraussetzung für die Polarisierbarkeit von Eis [12].

Die beiden anderen protonischen Punktdefekte sind ionischer Natur. Sie verletzen die erste Eisregel, nach der ausschließlich neutrale Wassermoleküle im Eis vorkommen. Geht ein Proton von einem Molekül zum Nachbarmolekül über, so erhält man ein H_3O^+ - und ein OH^- -Ion. Durch weitere Protonensprünge werden beide Defekte getrennt und sind beweglich. Der Ionisierungsprozess



ist vom flüssigen Wasser bekannt, dort bewegen sich die entstehenden Ionen jedoch als Ganzes. Im Eis wird dagegen die Ionisierung durch die Bewegung der Protonen transportiert. Ein einzelnes Proton führt jedoch nur Sprünge zwischen zwei benachbarten Wassermolekülen aus, ein langreichweitiger Protonentransport kann nur durch das Zusammenwirken von ionischen und Bjerrum-Defekten stattfinden.⁶ Beide Defekt-Typen, Bjerrum- und ionisch, können durch Aufeinandertreffen zweier „Partner“-Defekte wieder aufgehoben bzw. neutralisiert werden. Im realen Eis ergeben sich Gleichgewichtskonzentrationen der Defekte, die gemeinsam mit den unterschiedlichen Beweglichkeiten der verschiedenen Defekte die Protonen-Leitfähigkeit bestimmen.

Die Verknüpfung von Orientierungsfehlern mit langreichweitigem Protonentransport macht die orientierungs-sensitive Deuteronen-NMR zu einem hervorragenden Werkzeug, um die Dynamik in festen Formen des Wassers zu untersuchen. Dies wurde auch in experimentellen Arbeiten an hexagonalem Eis und Clathraten von Fujara, Kirschgen und Geil gezeigt [29, 53, 33].

2.2 Kristalline Eisphasen

Die kristallinen Eisphasen wurden nach der Reihenfolge ihrer Entdeckung mit römischen Ziffern durchnummeriert. Dies geht auf Tammann zurück, der als erster die Phasen II und III erzeugte [108]. Einzige Ausnahme bildet das kubische Eis, das erst später im Stabilitätsbereich des hexagonalen Eises (I bzw. I_h) entdeckt wurde und als Eis I_c (von *cubic*) bezeichnet wird. Als bisher letzte wurden 2006

⁶Alternativ können auch nicht-eistypische Defekte zum Protonentransport beitragen, wie der von Geil *et al.* nachgewiesene Zwischengitter-Mechanismus im hexagonalen Eis [33].

die kristallinen Eisphasen XIII und XIV erstmals hergestellt [95]. Salzmann *et al.* verwendeten als Ausgangsstrukturen die Phasen V (für Eis XIII) und XII (für Eis XIV).

Abbildung 2.1 zeigt alle neun stabilen Eisphasen des Wassers mit Ausnahme von Eis X.⁷ Dieses entsteht bei Drücken zwischen 40 und 100 GPa. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden alle metastabilen kristallinen Phasen, also Eis I_c, IV, IX, XII, XIII und XIV, und alle amorphen Formen nicht eingezeichnet. Deren Lage wird zum Teil später noch diskutiert. Experimentell gesicherte Phasengrenzen werden im Diagramm mit durchgezogenen Linien dargestellt, extrapolierte und postulierte Grenzen mit gepunkteten Linien. Für die Schmelzkurven der Eisphasen existieren international anerkannte empirische Gleichungen von Wagner *et al.* [114].

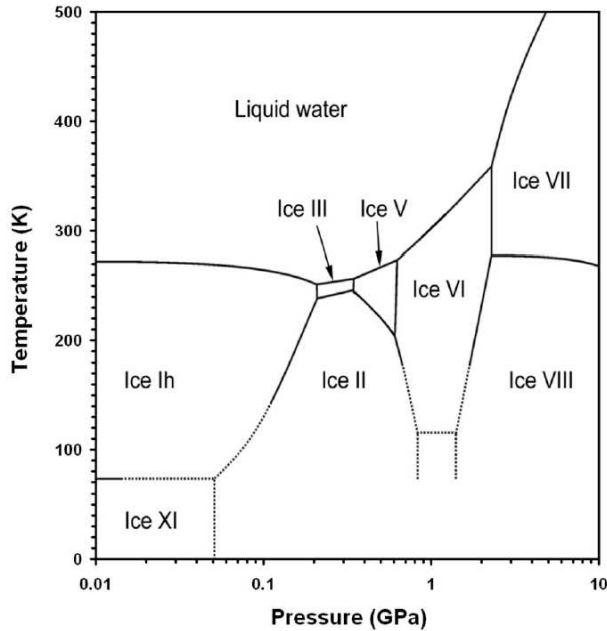


Abbildung 2.1: Das p-T-Phasendiagramm von Wasser mit logarithmischer Auftragung des Druckes.⁷ Dargestellt sind alle stabilen Eisphasen mit Ausnahme von Eis X, das erst jenseits von 40 GPa entsteht. Durchgezogene Linien beschreiben experimentell gesicherte Phasengrenzen, extrapolierte und postulierte Grenzen werden durch gepunktete Linien angedeutet. Aus Ref. [25].

Die neuen Eisphasen XIII und XIV stellen die protonengeordneten Gegenstücke der protonenungeordneten Modifikationen V und XII dar. Nicht alle kristallinen Eisstrukturen unterscheiden sich demnach in ihrer Sauerstoffanordnung. Weitere solche Paare sind die bereits erwähnten Eise I_h und XI (siehe 2.1.2), III und IX sowie VII und VIII. Abgesehen von Eis XII grenzen die protonenungeordneten Eisphasen im Phasendiagramm an das flüssige Wasser. Durch Abkühlen erhält man deren protonengeordnete Partner. Im Fall von I_h/XI, V/XIII und XII/XIV muss dazu jedoch die Defektkonzentration erhöht werden, um die bei den notwendigen tiefen Temperaturen zu geringe Beweglichkeit auszugleichen

⁷Eine Unterscheidung zwischen H₂O und D₂O ist nicht nötig, da Deuteronen nur eine leichte Verschiebung der Phasengrenzen hin zu höheren Temperaturen ($\Delta T \leq 4$ K) und Drücken bewirken.

(vgl. 2.1.1). Eine größere Anzahl an Defekten lässt sich durch die Einbringung von Fremdatomen bzw. -molekülen erreichen, als geeignete Dotiersubstanzen erwiesen sich KOH (für I_h [109]) und HCl (für Eis V und XII [95]).

Viele weitere Präparationspfade wurden zur Herstellung der verschiedenen kristallinen Eisstrukturen bereits erfolgreich verfolgt. So lassen sich alle Eisphasen entlang der Schmelzkurve von Wasser durch Abkühlen der Flüssigkeit gewinnen, Eis VI und VII zusätzlich durch isothermes Drücken. Neben den oben aufgeführten Transformationen gibt es noch andere Fest/Fest-Übergänge durch Abkühlen bzw. Aufheizen sowie durch Kompression, z.B. $I_h \rightarrow III \rightarrow V \rightarrow VI \rightarrow VIII$.

Eine Besonderheit von Wasser ist die Erzeugung metastabiler Zustände durch zum Teil irreversible Übergänge. Beispiele sind das Auftreten von Eis IV im Stabilitätsbereich von Eis V und VI und von Eis XII im Gebiet von Eis V sowie die Herstellung der amorphen Eise und des kubischen Eises. Eis I_c kann sowohl durch *Hyperquenchen*, also sehr schnelles Abkühlen, von Gas oder Flüssigkeit (in Tröpfchenform) erzeugt werden, wie auch durch Erwärmen verschiedener Hochdruckeisphasen bei Raumdruck. Bei letzterem entsteht es – abhängig von Heizrate und Ausgangssubstanz – im Temperaturbereich von 120 bis 170 K und transformiert bei ca. 200 K in hexagonales Eis. Allgemein existiert Eis I_c bei tiefen Temperaturen im Stabilitätsbereich von Eis I_h und weist viele – v.a. strukturelle – Ähnlichkeiten mit diesem auf. Sein kristalliner Aufbau ist jedoch sehr unvollkommen.

2.2.1 Eis II

Das Eis II ist eine der Eisformen, die im Rahmen dieser Arbeit mit NMR-Methoden untersucht wurden. Dieser Abschnitt behandelt daher seine Herstellung, seine Struktur und seine physikalischen Eigenschaften auf Grundlage der vorhandenen Literatur.

Der Stabilitätsbereich von Eis II liegt zwischen denen der Eise I_h , III, V, VI und XI (siehe Abb. 2.1). Es wird für gewöhnlich durch isotherme Kompression von Eis I_h im Bereich von 200 K hergestellt [7]. Ebenfalls möglich ist die Präparation durch Dekompression oder Abkühlen von Eis V. Die Gewinnung von Eis II durch Abkühlen von Eis III gestaltet sich dagegen schwierig, da die völlig verschiedene Eis III-Struktur bei der Temperaturreduktion für gewöhnlich metastabil in seiner Form verharret.⁸ Kühlt man das metastabile, protonenungeordnete Eis III weiter ab, so findet bei ca. 200 K Protonenordnung statt. Man erhält die Eisphase IX, die ausschließlich metastabil im Tieftemperaturbereich der Stabilitätsregion von Eis II existiert. Eis II kann nach seiner Präparation auf Stickstofftemperatur abgekühlt werden, um es anschließend auf Raumdruck zu bringen. Dort verbleibt es bei tiefen Temperaturen metastabil in seinem Zustand (siehe 2.1.1). Bei einer

⁸Eine Abhängigkeit von der Kühlrate wurde beobachtet, sehr schnelles Abkühlen begünstigt eine erfolgreiche Transformation nach Eis II [68].

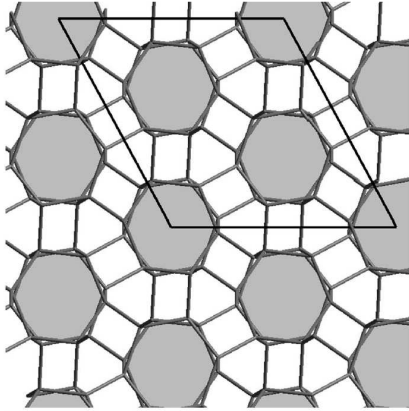


Abbildung 2.2: Die Eis II-Struktur betrachtet in Richtung der c_H -Achse. Die zu dieser parallelen Kanäle sind grau hervorgehoben. Der Aufbau aus koaxial gestapelten hexamerischen Ringen ist gut zu erkennen. Aus Ref. [25].

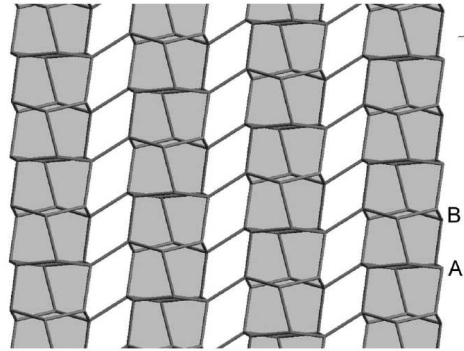


Abbildung 2.3: Darstellung der Eis II-Struktur senkrecht zur c_H -Achse. Der Wechsel zwischen flachen (A) und sesselförmigen (B) Ringen und die Bindung innerhalb und zwischen den Kanälen ist gut zu erkennen. Aus Ref. [25].

Heizrate von 1–2 K/min wurde für den Übergang in kubisches Eis eine Temperatur von 170 K ermittelt [115].

Die Einheitszelle von Eis II ist rhomboedrisch mit den Parametern $a = 7,78 \text{ \AA}$ und $\alpha = 113,1^\circ$ und enthält 12 Wassermoleküle [48]. Alternativ kann die Struktur auch durch eine größere hexagonale Zelle mit 36 Molekülen und den Parametern $a_H = 2a \sin(\alpha/2) \approx 12,98 \text{ \AA}$ und $c_H = a(3(1 + 2 \cos \alpha))^{1/2} \approx 6,25 \text{ \AA}$ beschrieben werden. Jeweils sechs Moleküle bilden einen hexagonalen Ring. Es gibt zwei verschiedene Typen von Ringen, die einen sind sesselförmig gefaltet, die anderen sind relativ flach, nahezu planar (vgl. Abb. 2.2–2.4). Dementsprechend unterscheiden sich die zugehörigen Moleküle in ihren D—O—D-Winkeln von $103,2^\circ$ bzw. $107,6^\circ$. Diese Verzerrung der Wassermoleküle entspricht jedoch – wie im hexagonalen Eis (vgl. 2.1.2) – nicht vollständig den auftretenden O...O...O-Winkeln, so dass die Wasserstoffatome nicht exakt auf der Verbindungsachse zweier Sauerstoffatome liegen [49].

Die Ringe liegen abwechselnd koaxial gestapelt aufeinander entlang der c_H -Achse und bilden so Röhren bzw. Kanäle (Abb. 2.2–2.4). Die Moleküle der sesselförmigen Ringe spielen dabei die Rolle als Donatoren der Wasserstoffbrücken zu den benachbarten flachen Ringen ober- und unterhalb. Deren Moleküle wiederum dienen als Donatoren der Wasserstoffbrückenbindungen zu den sechs benachbarten Kanälen. Diese sind gegeneinander in Richtung der c_H -Achse verschoben. Die sich ergebende, relativ offene Struktur erlaubt die Einlagerung kleiner Fremd-Atome, z.B. Wasserstoff oder Helium. Dies verändert die Eigenschaften und erschwert Experimente an reinem Eis II unter Druck [70, 25].

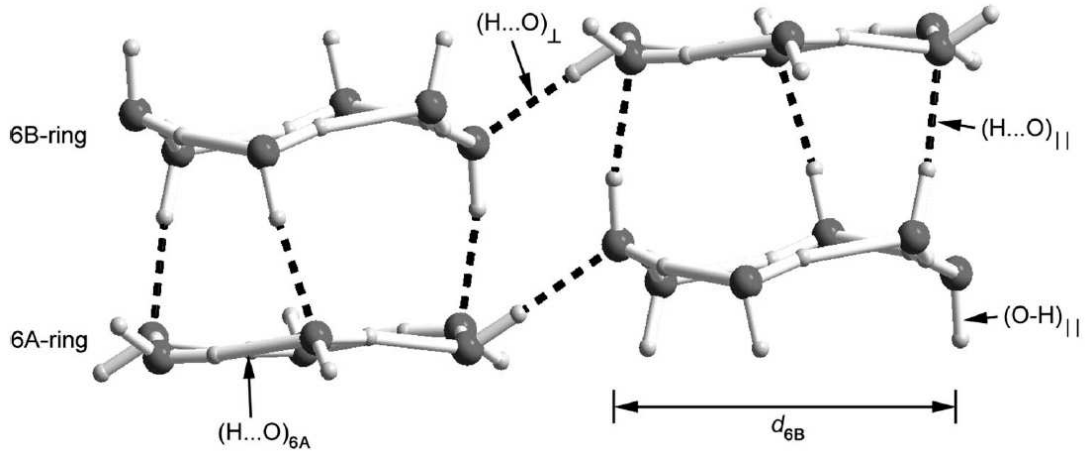


Abbildung 2.4: Detail-Darstellung der Eis II-Struktur senkrecht zur c_H -Achse. Zu sehen ist der Aufbau der flachen (A) und der sesselförmigen (B) Ringe und die Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Ringen (gestrichelte Linien). Die Protonen der B-Ringe sorgen für die Bindung innerhalb eines Kanals nach oben und unten, die der A-Ringe für die Bindung zwischen den Kanälen. Aus Ref. [25].

Strukturuntersuchungen an Eis II wurden erstmals 1964 durch Kamb mittels Einkristall-Röntgenbeugung durchgeführt, seine späteren Neutronenstreuexperimente bestätigten das Ergebnis [48, 49]. Die Dichte von Eis II beträgt demnach $\rho = 1,17 \text{ g cm}^{-3}$ bei $T = 123 \text{ K}$ und Raumdruck.⁹ Die ersten verlässlichen unter Druck gewonnenen Strukturdaten gab es erst 2002 von Lobban *et al.* [70]. Übereinstimmend zeigen die strukturellen Untersuchungen Protonenordnung im Eis II. Darauf beruhen auch die scharfen IR-Absorptionslinien der OH-/OD-Streckschwingungen von HDO-Molekülen in einer H_2O - oder D_2O -Matrix. Die vier beobachteten Linien sind auf die vier verschiedenen O—H \cdots O-Bindungen im Eis II zurückzuführen [8, 57]. Weitere Anzeichen für die regelmäßige Anordnung der Protonen sind die Abwesenheit von Debye-Relaxation in der dielektrischen Permittivität [115] und der Verlauf der Phasengrenze zwischen Eis I_h und Eis II.

Bei Phasenkoexistenz gilt für die Gibbs-Energie G die Gleichgewichtsbedingung $dG = 0$, außerdem besitzen die beiden beteiligten Phasen das gleiche chemische Potential. Dies führt zur Clapeyron-Gleichung:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (2.2)$$

Mit einer positiven Steigung $\frac{\partial T}{\partial p} = 1,07 \text{ K Pa}^{-1}$ und einer Volumenabnahme $\Delta V = -3,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ beim Übergang von I_h nach II ergibt sich ein gleichzeitiger Entropieverlust $\Delta S \approx -3,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Dies stimmt sehr gut mit der

⁹Die Dichte von Eis I_h beträgt $\rho = 0,920 \text{ g cm}^{-3}$ (bei $T = 250 \text{ K}$ und $p = 100 \text{ kPa}$).

Nullpunktsentropie von Eis I_h überein und bestätigt somit die hohe Ordnung der Protonen im Eis II (vgl. 2.1.2).

Kalorimetrische Messungen von Handa *et al.* ergaben eine für Eis II um 18 Jmol^{-1} geringere Enthalpie als für Eis I_h [43]. Sie folgerten daraus, dass Eis II am absoluten Nullpunkt von Temperatur und Druck stabil gegenüber hexagonalem Eis wäre, in guter Übereinstimmung mit einer Extrapolation der I_h /II-Phasengrenze. Allerdings existiert unterhalb von 72 K Eis XI mit einer deutlich kleineren Enthalpie als Eis II, und bei höheren Temperaturen überwiegt der entropische Anteil der Gibbs-Energie durch die Protonen-Unordnung im Eis I_h deutlich den der Enthalpie (vgl. 2.1.2).¹⁰

Das Phononenspektrum von Eis II wurde mittels inelastischer inkohärenter Neutronenstreuung untersucht. Charakteristika des Librationsanteils konnten mit Hilfe von Molekular-Dynamik-Simulationen den bereits beschriebenen unterschiedlichen Molekültypen zugeordnet werden [67, 77]. Wie es die Untersuchungen des Phononen- und auch des IR-Spektrums zeigen, eignet sich Eis II demnach sehr gut, um den Einfluss kleiner struktureller Unterschiede innerhalb der Probe, hier z.B. in der Molekülgeometrie und in den Bindungslängen, auf dynamische Eigenschaften zu beobachten. Dies wird durch die Protonenordnung ermöglicht. Dennoch sind aus der Literatur keine experimentellen Daten zur langreichweitigen Protonendynamik und zur Reorientierung der Moleküle bekannt.

2.3 Polyamorphismus in Wasser

Diese Einführung orientiert sich im wesentlichen am Übersichtsartikel von Loerting und Giovambattista von 2006 [71]. Wegen des großen Forschungsinteresses gibt es zahlreiche weitere empfehlenswerte Arbeiten, die einen Überblick zum amorphen Wasser und engverwandten Themen geben [82, 18, 4, 74, 47].

Polyamorphismus wurde erstmals im amorphen Eis beobachtet – vor ca. 25 Jahren. Mittlerweile ist dieses Phänomen für zahlreiche weitere einkomponentige Systeme bekannt: elementare (z.B. Si), binäre (z.B. Y_2O_3 - Al_2O_3) und organische (z.B. Triphenylphosphat) Flüssigkeiten und offene Netzwerke tetraedrischer Anordnung (z.B. SiO_2). Untersuchungen des Polyamorphismus in Wasser können demzufolge auch für das Verständnis vieler anderer Substanzen eine große Bedeutung besitzen. Das Vorhandensein amorpher Strukturen im Wasser spielt auch in der Biologie eine große Rolle bei der Vermeidung von Zellschädigung durch Frost. Dies ist nicht zuletzt auch für die Kryo-Konservierung von menschlichem Gewebe und Organen wichtig.

In der Literatur werden traditionell fünf amorphe Formen des festen Wassers beschrieben: amorphes festes Wasser (*Amorphous Solid Water*, ASW), hypergequenchtes glasartiges Wasser (*Hyperquenched Glassy Water*, HGW), sowie

¹⁰Die Protonen-(Un-)Ordnung der verschiedenen Eisphasen ist daher auch für unseren Alltag von großer Bedeutung.

niedrigdichtes (*Low-Density*, LDA), hochdichtes (*High-Density*, HDA) und sehr hochdichtes (*Very High-Density*, VHDA) amorphes Eis. Die drei letztgenannten Zustände findet man im *Bulk*-Eis, die beiden erstgenannten liegen dagegen in dünnen Schichten ($\leq 60\mu\text{m}$) vor. Dennoch ähneln ASW und HGW in ihrer Struktur sehr dem LDA, wogegen HDA und VHDA deutlich dichter sind [13]. Alle amorphen Zustände des Eises sind, genau wie unterkühltes Wasser, metastabil.

Die amorphen Eisstrukturen können auf fünf verschiedene Arten hergestellt werden: Kondensation von Wasserdampf auf tiefkalter Grundlage (führt zu ASW); sehr schnelles Abkühlen von flüssigen Wassertropfchen (erzeugt HGW); Kompression von kristallinem Eis (I_h oder I_c) bei tiefen Temperaturen, Erhitzen/Drücken anderer amorpher Eise und Bestrahlung von Eiskristallen mit UV-Photonen, Elektronen, Protonen oder schnellen Ionen (für LDA, HDA und VHDA). Bulkwasser läßt sich nicht direkt amorphisieren, da es beim Abkühlen unweigerlich kristallisiert. Diese Arbeit beschäftigt sich mit den im Volumen vorkommenden amorphen Eiseisen, die im Folgenden näher betrachtet werden.

2.3.1 HDA

Das hochdichte amorphe Eis (HDA) wurde erstmals 1984 von Mishima *et al.* hergestellt. Dazu wurde kristallines Eis I_h bei 77 K Drücken von über $p \approx 1,0$ GPa ausgesetzt [78]. Das erhaltene HDA verbleibt bei 77 K, der Temperatur von flüssigem Stickstoff, auch unter Wegnahme des Druckes in seinem (meta-) stabilen Zustand und kann daher zurück auf Raumdruck gebracht werden. Die Bezeichnung HDA beruht auf der deutlich höheren Dichte von $1,17 \pm 0,02 \text{ g cm}^{-3}$ (bei $T = 77 \text{ K}$ und $p = 100 \text{ kPa}$) im Vergleich zum Eis I_h .

Im Temperatur- und Druckbereich der Amorphisierung liegt eigentlich die kristalline Eisphase II stabil vor, das Entstehen von HDA wird durch einen Kollaps des Eiskristalls unter Druck erklärt. Experimentelle Untersuchungen zum Nachweis von Kristall- bzw. Glaseigenschaften liefern jedoch kein eindeutiges Ergebnis [21, 62]. Anstelle von hexagonalem Eis lässt sich in analoger Weise auch kubisches Eis zur Präparation von HDA verwenden. Zudem kann es durch Umwandlung der anderen amorphen Eise gewonnen werden.

2.3.2 LDA

Bei isobarem Erwärmen von HDA unter Raumdruck entsteht bei Temperaturen über $T \approx 100 \text{ K}$ eine zweite amorphe Eisform mit deutlich niedrigerer Dichte $\rho = 0,94 \pm 0,02 \text{ g cm}^{-3}$ (bei $T = 77 \text{ K}$ und $p = 100 \text{ kPa}$). Dieser exotherme und irreversible Übergang von HDA ins LDA zeigt sich durch einen ausgeprägten Dichteabfall, die exakte Übergangstemperatur wird durch die Kinetik bestimmt. Weiteres Aufwärmen führt zu kristallinem Eis I_c , dann zu Eis I_h und schließlich zu flüssigem Wasser [78, 42, 21, 112, 61, 39, 111].

VHDA lässt sich ebenfalls durch isotherme Druckerhöhung herstellen. So führt Drücken von Eis I_h bei Temperaturen von $T \approx 130\text{--}165$ K zu VHDA. Ausgehend vom gleichen Startmaterial I_h verfolgt man hier einen anderen Präparationspfad, um in den gleichen p-T-Bereich des Phasendiagramms zu gelangen und das gleiche Ergebnis zu erhalten [81]¹¹.

Ein dritter Weg zu VHDA besteht in der isothermen Kompression von LDA bei $T \approx 125$ K. Dies führt – wie bereits beschrieben – zuerst zu HDA, weitere Druckerhöhung auf über $p \approx 0,95$ GPa erzeugt VHDA [72].

Das bei $T = 77$ K unter Raumdruck (meta-) stabile VHDA geht bei Erwärmung über in LDA. Im Vergleich zum HDA geschieht dies jedoch bei einer deutlich höheren Temperatur [81, 84, 22]¹¹.

2.3.4 Amorphe Eise – eine kurze Bestandsaufnahme

Experimente & Simulationen

Zahlreiche unterschiedliche experimentelle Methoden werden zur Untersuchung des Polyamorphismus im Eis verwendet: Kalorimetrie, Dichtemessung, Röntgen- und Neutronenstreuung sind nur einige wenige Beispiele. In den letzten Jahren nimmt die Bedeutung von Computer-Simulationen immer mehr zu, insbesondere da viele wünschenswerte Experimente im Labor nicht zu realisieren sind (z.B. der Glasübergang von Bulkwasser). Solche Simulationen können zu völlig neuen Erkenntnissen und Thesen führen. Andererseits bestätigen viele Computer-Experimente die Ergebnisse der im Labor durchgeführten Messungen. Eine beträchtliche Anzahl von Experimenten lässt sich jedoch nicht im Computer nachvollziehen, dies ist möglicherweise den sehr unterschiedlichen (De-) Kompressions- und Abkühl- bzw. Aufheizraten geschuldet [72, 76, 40].

2. Kritischer Punkt & Glasübergang

Erkenntnisse sowohl aus Experimenten als auch aus Simulationen haben zur in der Literatur besonders intensiv diskutierten These vom flüssig-flüssig-Phasenübergang im Wasser geführt. In diesem Bild werden zwei amorphe Strukturen unterschiedlicher Dichte durch eine Koexistenzlinie getrennt, die in einem (zweiten) kritischen Punkt endet (bei $p \approx 0,1$ GPa und $T \approx 220$ K). Dieser zweite kritische Punkt im Phasendiagramm von Wasser wird als Ursache der Anomalien im flüssigen Wasser angesehen. Der beobachtete $LDA \rightleftharpoons HDA$ -Übergang bildet die Tieftemperatur-Komponente der flüssig-flüssig-Phasengrenze, ein tieferes Verständnis dieser Umwandlung wird daher angestrebt. [82, 88, 89, 106, 83, 84, 27].

¹¹Mishima unterscheidet generell nicht zwischen hochdichtem und sehr hochdichtem amorphem Eis, er verwendet immer die Bezeichnung HDA

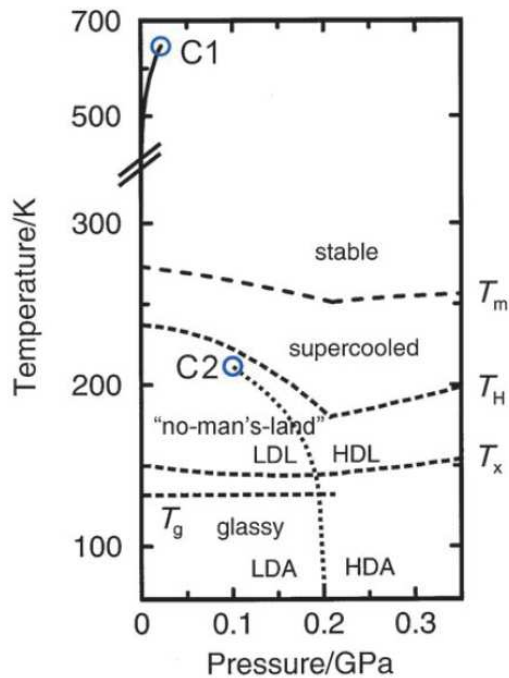


Abbildung 2.6: Phasendiagramm für (meta-) stabiles Wasser. Der kritische Punkt C1 liegt am Ende der flüssig-gasförmig-Phasengrenze. Der prognostizierte zweite kritische Punkt C2 befindet sich am Ende der flüssig-flüssig-Phasengrenze, die nieder- und hochdichte Formen des metastabilen Wassers trennen. Er liegt damit im experimentell schwer zugänglichen Bereich zwischen der Temperatur der homogenen Nukleation (T_H) von Wasser und der Kristallisationstemperatur (T_X) von amorphem Eis zu kubischem Eis. Aus Ref. [74].

Im Bild des flüssig-flüssig-Phasenübergangs sind LDA und HDA (bzw. VHDA) die glasigen Zustände zweier Formen von flüssigem Wasser, *Low-Density-Liquid* (LDL) und *High-Density-Liquid* (HDL) [17]. Insbesondere deshalb ist der Glasübergang im Wasser von großem Interesse, er ist jedoch experimentell nicht zugänglich. Die angenommene Glasktemperatur (von $T_g \approx 136$ K bei Raumdruck) liegt deutlich unterhalb der Temperatur der homogenen Keimbildung von Kristalliten, der Untergrenze für unterkühltes Wasser. Die amorphen Eise dagegen kristallisieren beim Aufwärmen, anstatt sich zu verflüssigen. Selbst die Existenz des Glasübergangs im Wasser ist unsicher, zumindest unterscheidet er sich in seiner Art deutlich vom Glasübergang in anderen molekularen Flüssigkeiten, er gleicht einem Ordnungs-Unordnungs-Übergang [3, 5].

Metastabilität & Kinetik

Konzentriert man sich auf Untersuchungen an festen amorphen Formen des Wassers, so treten auch hier bedeutende experimentelle Schwierigkeiten auf. Die amorphen Eise sind – wie alle Gläser – Nicht-Gleichgewichtszustände, ihre Eigenschaften hängen also von der Art der Herstellung ab. Dies betrifft nicht nur die Zustandsvariablen Druck und Temperatur, sondern auch (De-) Kompressions- und Abkühl- bzw. Aufheizraten. Außerdem können Relaxationsprozesse aufgrund von *Annealing*- und/oder *Aging*-Prozessen die Charakteristika der Proben beeinflussen. Dementsprechend beobachtet man eine Vielzahl verschiedener amorpher Strukturen, deren Eigenschaften „zwischen“ denen von LDA und VHDA ange-

siedelt sind [46, 36].

Solche Zwischenzustände treten insbesondere bei Übergängen zwischen den amorphen Eisphasen auf [112]. Diese Transformationen sind jedoch kinetisch kontrolliert und müssen daher mit entsprechender Sorgfalt betrachtet werden [61, 46, 22]. Andererseits könnten manche Übergänge aus kinetischen Gründen unterdrückt sein, z.B. die Bildung von VHDA aus HDA unter Hochdruck bei zu niedrigen Temperaturen [54, 35].

Verhältnis von LDA, HDA und VHDA

In Anbetracht des Modells vom flüssig-flüssig-Phasenübergang stellt sich die Frage, ob sich die amorphen Formen von Wasser in zwei Gruppen niedriger (mit LDA) bzw. hoher (mit HDA und VHDA) Dichte einteilen lassen [61, 46, 36, 40, 56, 63]. Ergebnisse von Strukturuntersuchungen bei Raumdruck unterscheiden gleichermaßen zwischen den drei Eiseisen [22]. Bei diesen Experimenten geht man davon aus, dass beim Wegnehmen des Druckes auf $p = 100$ kPa nur die Dichte abnimmt und die strukturelle Ordnung erhalten bleibt.

Strukturmessungen bei hohen Drücken sind messtechnisch sehr aufwändig. Es gibt jedoch experimentelle Hinweise, die eine Annäherung der Strukturen von HDA und VHDA bei hohen Drücken zeigen und ähnliche Eigenschaften der beiden Hochdruckformen nachweisen [56, 71]. Sollte man dann noch prinzipiell zwischen HDA und VHDA unterscheiden? Und welche Hochdruck-Variante des amorphen Festkörpers entspricht dem HDL?

Sowohl Simulationen als auch Experimente [35, 22, 36, 40, 2] liefern gute Argumente zugunsten VHDAs: die im Vergleich zu HDA größere Dichte und Stabilität sowie die strukturelle Ähnlichkeit mit HDL. In diesem Bild wird VHDA als relaxierte Form von HDA betrachtet. Kleinwinkel-Neutronenstreuexperimente bei Raumdruck zeigen sogar, dass nur LDA und VHDA homogen ungeordnete Strukturen sind, während HDA – wie alle anderen Zwischenzustände – deutliche Heterogenitäten auf nanoskopischer Längenskala aufweist. HDA scheint also kein besonderer Zustand des amorphen Eises unter vielen zu sein. Die Neutronenstreuung weist zudem eine HDA-gleiche Struktur im Übergang von VHDA nach LDA nach, deren molekulare Vibrationen ebenfalls mit denen von HDA übereinstimmen (siehe Abb. 2.7) [63, 64, 65].

Diese Interpretation steht (zum Teil) im Einklang mit Schlussfolgerungen aus kombinierten Dichte- und Röntgenmessungen an amorphem Eis, welches unter langsamer, isothermer Druckänderung umgewandelt wurde. Die drei Eisformen sind hier reversibel miteinander verbunden: $\text{LDA} \rightleftharpoons \text{HDA} \rightleftharpoons \text{VHDA}$. Während der LDA/HDA-Übergang allerdings diskontinuierlich erscheint, entsprechend einem Phasenübergang erster Ordnung, erfolgt die HDA/VHDA-Transformation kontinuierlich. Die Autoren beurteilen jedoch HDA und VHDA als gleichwertig hinsichtlich Eindeutigkeit und Eigenständigkeit. [72, 118]. Eine andere Studie dagegen identifiziert eine relaxierte Form von HDA, die in ihren

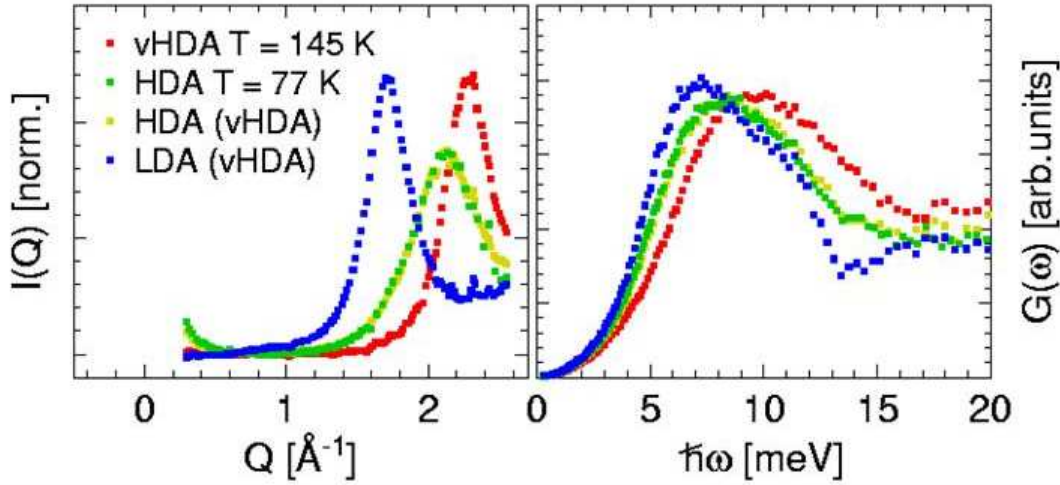


Abbildung 2.7: Ergebnisse aus elastischer (linke Seite: Statischer Strukturfaktor) und inelastischer Neutronenstreuung (rechte Seite: Verallgemeinerte Zustandsdichte): VHDA hergestellt durch isobares Erwärmen auf 145 K (rot), HDA durch Drücken bei 77 K (grün), LDA durch Erwärmen des VHDA bei Raumdruck (blau), sowie ein Zwischenzustand im Übergang von VHDA nach LDA, der sich nicht von HDA unterscheiden läßt (gelb). Nach [63].

Eigenschaften und ihrem Transformationsverhalten zu LDA weder mit VHDA noch mit dem traditionellen HDA übereinstimmt. Dieses „annealte“ HDA wird durch Erwärmen auf $T = 130$ K bei einem Druck von $p \approx 0.2\text{--}0.3$ GPa hergestellt [85]. Weitere Untersuchungen der letzten Jahre wiesen HDA-Formen mit deutlich unterschiedlichen Eigenschaften nach, der Ausdruck HDA wird daher auch als Gattungsbegriff verstanden [47]. Alle zuletzt genannten Erkenntnisse könnten ebenfalls zur Vorstellung von VHDA als *primus inter pares* der amorphen Hochdruck-Familie passen.

Zahlreiche Phänomene und Hypothesen bezüglich des Polyamorphismus von Wasser sind weiterhin ungeklärt bzw. unverstanden: die Gruppierung in niedrig- und hochdichte Formen; die Transformationen zwischen den verschiedenen Zuständen; der zweite kritische Punkt; der Glasübergang; die Rolle von HDA und VHDA.

Kapitel 3

Gepulste Kernspinresonanz

Die magnetische Kernresonanz (*Nuclear Magnetic Resonance*, NMR) bietet äußerst vielseitige Möglichkeiten zur Untersuchung von Struktur und Dynamik molekularer Systeme. Dementsprechend gibt es viele Bücher und Artikel, die sich im Detail mit dem weiten Feld der NMR beschäftigen [1, 105, 99, 52, 66]. In diesem Kapitel wird nur ein kleiner Ausschnitt der Theorie zur magnetischen Kernresonanz erläutert. Dieser wurde der aufgeführten Literatur entnommen, auf die zum weiteren Nachlesen ausdrücklich verwiesen wird.

Im Folgenden werden zunächst grundlegende Aspekte der Spin-Dynamik unter dem Einfluß äußerer Magnetfelder behandelt. Anschließend wird das Phänomen der Relaxation betrachtet und eine quantenstatistische Formulierung eingeführt, um damit Wechselwirkungen des Spin-Systems sowohl mit von außen angelegten Feldern zu beschreiben als auch mit solchen, die innerhalb der Probe vorliegen. Den Abschluß bildet ein weiterführender Abschnitt mit Bezug auf die in dieser Arbeit benutzten experimentellen Methoden, die T_1 -Messung und das Stimulierte Spin-Echo.

3.1 Grundlagen der NMR

Das eigentliche Messobjekt bei NMR-Experimenten sind die nuklearen magnetischen Dipole selbst, man interessiert sich jedoch meistens für molekulare Eigenschaften der Probe, d.h. der Spin-Umgebung. Dieses sogenannte Gitter wechselwirkt mit den Atomkernen. Die dabei auftretenden Wechselwirkungsenergien, die im Experiment detektiert werden können, sind allerdings sehr klein gegen die typischen Gitterenergien. Daher können mit der Kernspinresonanz Proben untersucht werden ohne ihre molekulare Struktur und Dynamik zu beeinflussen.

3.1.1 Einführung

Der Kernspin \mathbf{I} ist über das gyromagnetische Verhältnis γ mit einem magnetischen Moment $\boldsymbol{\mu}$ verbunden, klassisch wird er – unzutreffend – als mechanischer Drehimpuls \mathbf{J} interpretiert:

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \hbar \mathbf{I} (= \gamma \mathbf{J}) \quad (3.1)$$

Setzt man die vielen Kernspins einer Probe (Anzahldichte n , Spinquantenzahl I) einem konstanten äußeren Magnetfeld \mathbf{B}_0 aus, so führt dies nach dem Curie-Gesetz zu einer makroskopischen Gleichgewichts-Magnetisierung \mathbf{M}_0 :

$$\mathbf{M}_0 = \frac{n\gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{3k_B T} \mathbf{B}_0 \quad (3.2)$$

Die einzelnen Spins präzedieren dabei mit der sogenannten Larmorfrequenz, $\boldsymbol{\omega}_0 = -\gamma \mathbf{B}_0$, um die durch das Magnetfeld ausgezeichnete Richtung. Für gewöhnlich ist dies o.B.d.A. die z-Achse. Durch ein zusätzlich eingestrahktes magnetisches Wechselfeld, $B_{RF} = 2B_1 \cos(\omega t + \phi)$, senkrecht zu \mathbf{B}_0 wird die Magnetisierung aus ihrem Gleichgewichtszustand gedreht. Dabei gilt $B_1 \ll B_0$ und $\omega \approx \omega_0$. Die Wirkung des Wechselfeldes ist bei Wechsel in ein mit $\boldsymbol{\omega} = \omega \vec{e}_z$ rotierendes Bezugssystem leicht einsehbar. Das Hochfrequenzfeld erscheint hier statisch, mit Amplitude B_1 und ϕ -abhängiger Richtung. (Ein zweiter, gegenläufiger Anteil mittelt sich heraus.) Der Einfluß des B_0 -Feldes ist dagegen im rotierenden Koordinatensystem nicht spürbar. Demzufolge präzediert die Gesamtmagnetisierung um das B_1 -Feld, mit der Frequenz $\boldsymbol{\omega}_1 = -\gamma \mathbf{B}_1$. Dies wird benutzt, um die Magnetisierung mit Hochfrequenz-Pulsen entsprechender Dauer in bestimmte Richtungen zu drehen.

Das zeitliche Verhalten des Magnetisierungsvektors \mathbf{M} in einem äußeren Magnetfeld \mathbf{B} wird im Laborsystem durch die Blochschen Gleichungen beschrieben [9]:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} M_x &= \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{B})_x - \frac{1}{T_2} M_x \\ \frac{d}{dt} M_y &= \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{B})_y - \frac{1}{T_2} M_y \\ \frac{d}{dt} M_z &= \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{B})_z - \frac{1}{T_1} (M_z - M_0) . \end{aligned} \quad (3.3)$$

Für die Gültigkeit dieser Formulierung muss das Magnetfeld über einen statischen Anteil in z-Richtung verfügen, ein zweiter hochfrequenter Anteil ist fakultativ. Die jeweils ersten Summanden beziehen sich auf die Präzession des Magnetisierungsvektors um die Feldrichtung. Für $\mathbf{B} = \mathbf{B}_0$ wird die Bewegung entsprechend durch die Larmorfrequenz $\boldsymbol{\omega}_0$ beschrieben, die sich drehende Querkomponente von \mathbf{M} kann im NMR-Experiment ausgelesen werden. Die zweiten Anteile in Gl. 3.3 repräsentieren phänomenologisch eingeführte Relaxationsprozesse. Die

Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 ist hier die typische Zeitskala für das Verschwinden der Transversalkomponenten der Magnetisierung. Das Streben der longitudinalen Magnetisierung in seinen Gleichgewichtszustand, d.h. $M_z \rightarrow M_0$, wird durch die Zeitkonstante T_1 charakterisiert. Dies wird als Spin-Gitter-Relaxation bezeichnet, da das Spinsystem dabei strahlungslos Energie an seine Umgebung, das Gitter, abgibt. Die dabei auftretenden Wechselwirkungen werden in Abschnitt 3.1.3 besprochen. Eine eher phänomenologische Betrachtung der Relaxationsvorgänge erfolgt bereits unmittelbar im Anschluß in 3.1.2.

3.1.2 Relaxation

Diese klassische Beschreibung der Relaxationsvorgänge in der Kernspinresonanz ist dem Buch von M. H. Levitt entnommen [66]. Ohne äußeres Feld deuten die Spins einer Probe, hier wieder als magnetische Dipole betrachtet, gleichmäßig in alle Raumrichtungen, die Probe ist unmagnetisiert. Nach Anschalten eines Feldes präzessieren die Spins mit der Larmorfrequenz um die Feldrichtung. Diese kohärente Bewegung verändert jedoch nichts an der isotropen Verteilung der Spins, die Magnetisierung bleibt gleich Null.

Was passiert nun, wenn sich die den Spins zugehörigen Moleküle bewegen, beispielsweise in Form von Rotationen in einer Flüssigkeit oder Vibrationen in einem Kristallgitter? Ähnlich wie beim Kreiselkompass ist die Spinpräzession von der Molekülbewegung entkoppelt. Allerdings wird ein Spin durch das erfahrene elektromagnetische Feld beeinflusst. Die umgebenden Moleküle erzeugen durch ihre Elektronen und Atomkerne am Ort des Spins ein Feld, das sich aufgrund der thermischen Bewegung aller Moleküle schnell ändert. Dieses Feld ist natürlich viel schwächer als die typischen, von außen angelegten Magnetfelder. Ein Spin „sieht“ also ein lokales Magnetfeld mit fluktuierender Amplitude und Richtung, das sich von dem seines Spinnachbarn unterscheidet.

Spin-Gitter-Relaxation

Die Richtungsschwankungen des lokalen Feldes sind sehr gering (10^{-4}°), sie führen jedoch mit der Zeit dazu, dass sich die Orientierungen der Spins ändern, da sie zwischen verschiedenen Präzessionskonen springen. Diese Wanderungsbewegung erfolgt auf einer viel längeren Zeitskala (s) als die Präzessionsbewegung (ns). Entscheidend für die Spin-Gitter-Relaxation ist, dass die Spins bei ihrer Neuorientierung eine niedrige magnetische Energie anstreben. Dies führt im thermodynamischen Gleichgewicht zu einer anisotropen Verteilung entsprechend der Boltzmann-Statistik. Während die einzelnen Spins weiterhin wandern, sieht man makroskopisch eine Gleichgewichts-Magnetisierung nach dem Curie-Gesetz (vgl. Gl. 3.2). Dieser Kern-Paramagnetismus ist für gewöhnlich um einige Größenordnungen kleiner als andere para- oder diamagnetische Beiträge. Der Aufbau der Magnetisierung beim Einschalten des äußeren Feldes verläuft exponentiell mit

einer Zeitkonstanten T_1 . Diese hängt ab von Spin und Probe, also auch Aggregatzustand und Temperatur. Typische Werte für T_1 liegen im Millisekunden- bis Sekundenbereich, in Festkörpern wie im Eis kann es sich jedoch auch um Stunden handeln.

Spin-Spin-Relaxation

Die longitudinale Kernspinmagnetisierung ist, wie soeben beschrieben, sehr schwach und daher kaum zu detektieren. In der NMR wird deswegen die präzedierende Magnetisierung senkrecht zur Feldrichtung gemessen. Im thermischen Gleichgewicht ist die Verteilung der Spins rotationssymmetrisch zur Feldrichtung, der z-Achse. Die Magnetisierung besitzt daher nur eine z-Komponente ungleich Null. Durch einen Hochfrequenz-Puls läßt sich diese Magnetisierung, gleichbedeutend mit allen Spins der Probe, jedoch um 90° drehen, beispielsweise auf die y-Achse (vgl. Abschnitte 3.1.1 und 3.1.3). Die erhaltene Netto-Polarisation wird Quer- oder Transversalmagnetisierung genannt. Auf mikroskopischer Ebene präzedieren die Spins nun wiederum um das statische äußere Feld, allerdings gilt dies makroskopisch ebenfalls für die Netto-Polarisation. Als Gesamtmagnetisches Moment wird sie, genau wie die einzelnen Spins, zu einer Kreisbewegung mit der Larmorfrequenz gezwungen.

Das Drehen des Magnetisierungsvektors wird zusätzlich von einem Abfall seiner Amplitude begleitet. Die Ursache ist wieder in den lokalen Magnetfeldfluktuationen zu finden. Diese kleinen Schwankungen führen zu einer Auflösung der Phasenbeziehung zwischen den einzelnen Spins. Durch diese Dephasierung wiederum wird die Netto-Polarisation abgebaut. Man spricht hierbei von der transversalen Relaxation (im Unterschied zur longitudinalen Relaxation) oder von der Spin-Spin-Relaxation. Letzteres ist allerdings missverständlich, da der Effekt nicht auf einer Wechselwirkung zwischen den einzelnen Spins beruht. Einzig lokal leicht unterschiedliche Magnetfelder, wie sie in jeder realen Probe vorhanden sind, werden benötigt. Die Relaxationsverläufe werden als exponentieller Abfall aufgefasst. Die zugehörigen T_2 -Zeiten entsprechen in Flüssigkeiten in etwa den T_1 -Zeiten, im Festkörper sind sie dagegen deutlich kürzer und befinden sich im (Sub-)Millisekundenbereich.

3.1.3 Quantenmechanische Betrachtung

Die phänomenologische Vorgehensweise ist sehr anschaulich, zur Beschreibung der NMR-Experimente dieser Arbeit jedoch nicht ausreichend, dazu wird die Quantenmechanik benötigt. Der hier präsentierte Zugang zur gepulsten Kernspinresonanz orientiert sich am Buch von K. Schmidt-Rohr und H. W. Spiess [99]. Zuerst wird der Dichteoperatorformalismus eingeführt, anschließend werden die Hamiltonoperatoren der in der NMR relevanten Wechselwirkungen besprochen, insbesondere der für diese Arbeit maßgeblichen Quadrupol-Wechselwirkung. Zum

Schluss werden noch das rotierende Koordinatensystem und Hochfrequenzpulse implementiert, um die Evolution des Spinsystems berechnen zu können.

Dichteoperator

Der quantenmechanische Ansatz soll hier gleich mit dem Dichteoperator beginnen, da dieser für die Beschreibung von Vielteilchensystemen, wie z.B. das Kernspinsystem, geeigneter ist als die für wenige Teilchen üblichen Zustandsfunktionen. Der Dichteoperator $\hat{\rho}$ entstammt einer quantenstatistischen Betrachtungsweise, im thermodynamischen Gleichgewicht gilt für ihn analog zur klassischen Boltzmann-Statistik:

$$\hat{\rho}_0 = \frac{e^{-\hat{H}/k_B T}}{\text{Sp}\{e^{-\hat{H}/k_B T}\}} \quad (3.4)$$

\hat{H} ist hier der Hamiltonoperator des Spinsystems. Die Hochtemperaturnäherung, in der NMR üblicherweise erfüllt (für $T > 1$ K), führt auf:

$$\hat{\rho}_0 \approx \frac{1 + \gamma \hbar B_0 \hat{I}_z / (k_B T)}{\text{Sp}\{1 + \gamma \hbar B_0 \hat{I}_z / (k_B T)\}} = a + b \hat{I}_z \quad (3.5)$$

Eine Messgröße berechnet sich im Dichteoperatorformalismus als thermodynamisches Mittel des Erwartungswertes des zugehörigen Operators:

$$\overline{\langle \hat{A} \rangle} = \text{Sp}\{\hat{\rho} \hat{A}\} = \text{Sp}\{\hat{A} \hat{\rho}\} \quad (3.6)$$

Der Magnetisierungsvektor wird in der Quantenmechanik durch den Spinvektor-Operator $\hat{\mathbf{I}} = \{\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z\}$ repräsentiert, dementsprechend ergibt sich:

$$\mathbf{M} = n \gamma \hbar \overline{\langle \hat{\mathbf{I}} \rangle} = n \gamma \hbar \text{Sp}\{\hat{\rho} \hat{\mathbf{I}}\} = n \gamma \hbar b \text{Sp}\{\hat{\sigma} \hat{\mathbf{I}}\} \quad (3.7)$$

Das letzte Gleichheitszeichen gilt, da sich der Dichteoperator nicht nur im Gleichgewicht (vgl. Gl. 3.5) als $\hat{\rho} = a + b \hat{\sigma}$ schreiben läßt. $\hat{\sigma}$ wird als reduzierter Dichteoperator bezeichnet und enthält alle relevanten Informationen. Im Folgenden kann daher auf eine strenge Unterscheidung von $\hat{\rho}$ und $\hat{\sigma}$ verzichtet werden. Aus dem Gleichgewichtsdichteoperator erhält man nun mit Gleichung 3.7 die bereits in Abschnitt 3.1.1 eingeführte Curie-Magnetisierung.

Während der Dichteoperator den Zustand des Spinsystems beschreibt, werden die Wechselwirkungen, denen das System – und damit der Dichteoperator – ausgesetzt ist, durch Hamiltonoperatoren repräsentiert. Die Zeitentwicklung des Spinsystems ist daher durch eine Gleichung gegeben, die beide Operatoren verknüpft:

$$\frac{\partial \hat{\rho}(t)}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} [\hat{\rho}(t), \hat{H}] \quad (3.8)$$

Diese von Neumann-Gleichung ist eine Verallgemeinerung der Schrödinger-Gleichung. Bei einem explizit zeitunabhängigen Hamiltonoperator ergibt sich folgende Lösung:

$$\hat{\rho}(t) = e^{-(\frac{i}{\hbar}) \hat{H} t} \hat{\rho}(0) e^{(\frac{i}{\hbar}) \hat{H} t} \quad (3.9)$$

Wechselwirkungen

Um die Zeitentwicklung des Spinsystems zu beschreiben, benötigt man quantenmechanische Ausdrücke für die auftretenden Wechselwirkungsenergien. Prinzipiell läßt sich zwischen externen und internen Wechselwirkungen unterscheiden. Die erstgenannten beruhen auf von außen angelegten Feldern und werden sowohl zur Manipulation des Spinsystems als auch zum Auslesen der Magnetisierung benutzt. Die internen Wechselwirkungen erfolgen aufgrund von lokalen Feldern, die durch die unmittelbare Umgebung der Spins hervorgerufen werden. Für gewöhnlich sind diese Wechselwirkungen innerhalb der Probe jedoch viel schwächer als die Kopplung der Spins ans externe Feld. Dies ist eine entscheidende Besonderheit der NMR im Vergleich zu anderen experimentellen Methoden, da es einen störungsfreien Messvorgang ermöglicht.

Externe Wechselwirkungen in der gepulsten Kernspinresonanz werden durch statische und oszillierende Magnetfelder verursacht. Die Diskussion des in Form von Hochfrequenz-Pulsen eingestrahlten B_{RF} -Feldes soll später erfolgen. Das zeitlich und räumlich konstante \mathbf{B}_0 -Feld (o.B.d.A. in z-Richtung) führt zur Zeeman-Wechselwirkung:

$$\hat{H}_0 = -\boldsymbol{\mu}\mathbf{B}_0 = -\gamma\hbar\mathbf{B}_0\hat{\mathbf{I}} = -\gamma\hbar B_0\hat{I}_z = -\hbar\omega_0\hat{I}_z \quad (3.10)$$

Dies ist die mit Abstand stärkste Wechselwirkung. Sie dominiert das Verhalten des Spinsystems, liefert jedoch keine Informationen zum umgebenden Gitter. Dazu muß der Einfluß lokaler Felder betrachtet werden. Eine besonders wichtige interne Wechselwirkung ist die (direkte) Dipol-Dipol-Kopplung der Spins aneinander. Sie ist eine Mehrteilchenwechselwirkung:

$$\hat{H}_D = \frac{\mu_0}{4\pi}\hbar^2 \sum_{i<j} \frac{\gamma_i\gamma_j}{r_{ij}^3} \left(\hat{\mathbf{I}}_i\hat{\mathbf{I}}_j - \frac{3(\hat{\mathbf{I}}_i\mathbf{r}_{ij})(\hat{\mathbf{I}}_j\mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right) \quad (3.11)$$

Mit \mathbf{r}_{ij} ist hier der Vektor vom Spin i zum Spin j gemeint. Da die Dipol-Dipol-Wechselwirkung viel schwächer ist als die Zeeman-Wechselwirkung, führt sie nur zu einer kleinen Verschiebung der Energieniveaus und kann daher mit Störungstheorie 1. Ordnung behandelt werden. Damit interessieren nur säkulare Anteile des Hamiltonoperators, also solche, die diagonal sind in einer Basis von I_z -Eigenfunktionen. Allerdings gilt es zu beachten, ob es sich um eine oder mehrere Spinsorten handelt. Im homonuklearen Fall erhält man:

$$\hat{H}_D^{II} = \frac{\mu_0}{4\pi}\hbar^2 \sum_{i<j} \frac{\gamma^2}{r_{ij}^3} \frac{1}{2} (3\cos^2\theta_{ij} - 1) (\hat{\mathbf{I}}_i\hat{\mathbf{I}}_j - 3\hat{I}_{iz}\hat{I}_{jz}) \quad (3.12)$$

Der Säkularanteil des Hamiltonoperators für heteronukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist gegeben durch:

$$\hat{H}_D^{S,I} = \frac{\mu_0}{4\pi}\hbar^2 \sum_{i<j} \frac{\gamma_I\gamma_S}{r_{ij}^3} \frac{1}{2} (3\cos^2\theta_{ij} - 1) 2\hat{I}_{iz}\hat{S}_{jz} \quad (3.13)$$

In diesen Ausdrücken ist θ_{ij} der Winkel zwischen dem äußeren \mathbf{B}_0 -Feld und dem Abstandsvektor \mathbf{r}_{ij} . Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist unter anderem die Grundlage der sogenannten Spin-Diffusion [11]. Dies ist der Transport von Magnetisierung durch Flip-Flop-Prozesse benachbarter Spins, die Spins tauschen also Polarisation aus. Dabei ändert sich die Frequenz des einzelnen Spins nicht, beziehungsweise, wie bei Deuteronen, in feld- und kernspezifischen Schritten. Spindiffusion, in letzterem Fall auch als spektrale Diffusion bezeichnet, ist im Allgemeinen feld- und temperaturunabhängig.

Eine weitere bedeutsame Wechselwirkung ist die sogenannte chemische Verschiebung. Sie beruht auf der Wirkung des äußeren \mathbf{B}_0 -Feldes auf die den Spin umgebende Elektronenwolke. Das sich ergebende lokale Feld kann sowohl paramagnetisch als auch diamagnetisch sein und besitzt eine tensorielle Richtungsabhängigkeit: $\mathbf{B}_{CS} = \underline{\underline{\sigma}}\mathbf{B}_0$. Es handelt sich somit um eine Einteilchenwechselwirkung, für den Hamiltonoperator gilt:

$$\hat{H}_{CS} = -\gamma\hbar \hat{\mathbf{I}} \underline{\underline{\sigma}} \mathbf{B}_0 = -\gamma\hbar (\hat{I}_x \sigma_{xz} + \hat{I}_y \sigma_{yz} + \hat{I}_z \sigma_{zz}) B_0 \quad (3.14)$$

Die σ_{iz} sind die entsprechenden Matrixelemente im Laborsystem mit $\mathbf{B}_0 = B_0 \vec{e}_z$. Der Säkularanteil ergibt sich zu:

$$\hat{H}_{CS} = -\gamma\hbar \hat{I}_z \sigma_{zz} B_0 \quad (3.15)$$

Die chemische Verschiebung spielt in der Deuteronen-NMR keine wesentliche Rolle. Weitere Wechselwirkungen, wie die J-Kopplung, oder auch indirekte Dipol-Dipol-Wechselwirkung, da vermittelt durch die umgebenden Elektronen, sind noch deutlich schwächer und sollen daher hier nicht näher behandelt werden.

Alle bisher diskutierten Wechselwirkungen sind magnetischer Natur. Atomkerne mit einem Spin $I \geq 1$ besitzen jedoch neben ihrem magnetischen Dipolmoment auch ein elektrisches Quadrupolmoment Q . Dieses Quadrupolmoment wechselwirkt mit dem am Kernort vorhandenen elektrischen Feldgradienten (entsprechend den zweifachen Ortsableitungen des elektrischen Potentials Φ),

$$V_{\alpha\beta} = \frac{\partial E_\alpha}{\partial \beta} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \alpha \partial \beta} (\alpha, \beta = x, y, z), \quad (3.16)$$

der durch die anisotrope elektronische Ladungsverteilung im Molekül zustande kommt. Der sich ergebende Hamiltonoperator lautet

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \hat{\mathbf{I}} \underline{\underline{\mathbf{V}}} \hat{\mathbf{I}}, \quad (3.17)$$

mit der Elementarladung e . Wie bei der chemischen Verschiebung handelt es sich um eine Einteilchenwechselwirkung mit tensoriellem Charakter. Der relevante säkulare Anteil des Hamiltonoperators ist gegeben durch:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)} V_{zz} \frac{1}{2} (3\hat{I}_z \hat{I}_z - \hat{\mathbf{I}} \hat{\mathbf{I}}) \quad (3.18)$$

Die Zeitabhängigkeit von \hat{H}_Q wird durch die Reorientierungsdynamik des Moleküls bestimmt. Um dies zu verdeutlichen ist es zweckmäßig, einen Zusammenhang zwischen Laborsystem und Hauptachsensystem (HAS) des Feldgradiententensors herzustellen. Es gilt:

$$V_{zz} = V_{zz}^{\text{HAS}} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1 - \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi)^1 \quad (3.19)$$

Hierbei sind θ und ϕ die Polarwinkel des \mathbf{B}_0 -Vektors im HAS, η wird Asymmetrieparameter genannt:

$$\eta = \frac{V_{xx}^{\text{HAS}} - V_{yy}^{\text{HAS}}}{V_{zz}^{\text{HAS}}} \quad (3.20)$$

Mit der Konvention $|V_{zz}^{\text{HAS}}| \geq |V_{xx}^{\text{HAS}}| \geq |V_{yy}^{\text{HAS}}|$ ergibt sich $0 \leq \eta \leq 1$. Aus Gleichung 3.18 wird nun:

$$\hat{H}_Q = \frac{e Q eq}{2I(2I-1)} \frac{1}{4} (3 \cos^2 \theta - 1 - \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) (3 \hat{I}_z \hat{I}_z - \hat{\mathbf{I}} \hat{\mathbf{I}}) \quad (3.21)$$

Die Bezeichnung eq hat sich als gebräuchlicher Ausdruck für den Tensorhauptwert V_{zz}^{HAS} etabliert. Der Quadrupol-Hamiltonoperator führt zu einer kleinen Änderung der Übergangsenergien im NMR-Experiment im Vergleich zum reinen Zeeman-Zustand. Aus Gleichung 3.21 lässt sich durch zeitunabhängige Störungsrechnung ein Ausdruck für den entsprechenden Frequenzunterschied bei langsamer Dynamik ableiten²:

$$\omega_Q = \frac{\delta}{2} (3 \cos^2 \theta - 1 - \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) \quad (3.22)$$

Dabei wurden als Kerne Deuteronen ($I = 1$) angenommen und der Anisotropieparameter eingeführt,

$$\delta = \frac{3}{4} e Q eq, \quad (3.23)$$

der mit der quadrupolaren Kopplungskonstante ($= e Q eq$) zusammenhängt. Diese beträgt beispielsweise im deuterierten hexagonalen Eis ≈ 215 kHz [113]. Im Eis, aber auch in anderen deuterierten Systemen, wird der Feldgradiententensor durch die räumliche Verteilung der Elektronen der O-D-Bindung bestimmt. Diese Verteilung weist eine nahezu vollständige zylindrische Symmetrie auf, so dass einerseits der Asymmetrieparameter vernachlässigbar klein ist ($\eta = 0,100 \pm 0,002$ im hexagonalen Eis [113]). Andererseits fällt damit die Richtung der O-D-Bindung mit der z-Achse des HAS zusammen und θ kann als Winkel zwischen dem äußeren Magnetfeld \mathbf{B}_0 und dem O-D-Verbindungsvektor betrachtet werden. Da die

¹Für $\eta = 0$ entspricht der Umrechnungsfaktor dem Legendre-Polynom 2. Grades $P_2(\cos \theta)$.

²Die Korrelationszeit der langsamen Bewegung ist größer als die inverse Quadrupolkopplungskonstante $e Q eq$.

Quadrupol-Wechselwirkung zudem stärker ist als alle anderen internen Wechselwirkungen, eignet sich die Deuteronen-NMR hervorragend zur Untersuchung der Reorientierungsdynamik insbesondere von Wassermolekülen im Eis. Dabei wird vorausgesetzt, dass alle nach Gleichung 3.22 möglichen Frequenzen entsprechend ihres geometrischen Gewichts vorhanden sind, bei isotroper Orientierung der O-D-Bindungen. Die Probe muss daher als Pulver vorliegen, das sich ergebende Deuteronen-Festkörperspektrum wird *Pake-Spektrum* genannt.

Rotierendes Koordinatensystem & Hochfrequenzpulse

Die Zeeman-Wechselwirkung führt, wie bereits in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, zu einer Präzession des Magnetisierungsvektors \mathbf{M} um die z-Achse (Richtung des \mathbf{B}_0 -Feldes). Die Gleichung

$$\hat{\rho}(t) = e^{i\omega_0 t \hat{I}_z} \hat{I}_\alpha e^{-i\omega_0 t \hat{I}_z}, \quad \alpha = x, y, \quad (3.24)$$

repräsentiert also eine Drehung der Querkomponenten \vec{M}_α um die z-Achse um den Winkel $\omega_0 t$ (nach Gl. 3.9). Die Zeeman-Wechselwirkung liefert keine Informationen über die molekularen Eigenschaften, ihr direkter Einfluss auf die Zeitabhängigkeit des Dichteoperators soll daher in den Hintergrund treten. Dies lässt sich durch eine Transformation in ein mit $\omega = \omega_0$ rotierendes Koordinatensystem (RKS) erreichen:

$$\hat{\rho}^{\text{RKS}}(t) = e^{-i\omega t \hat{I}_z} \hat{\rho}(t) e^{i\omega t \hat{I}_z} = e^{-i(\omega - \omega_0)t \hat{I}_z} \hat{I}_\alpha e^{i(\omega - \omega_0)t \hat{I}_z} \quad (3.25)$$

Im Experiment ist die Gleichheit $\omega = \omega_0$ für gewöhnlich nur unvollkommen, für die folgenden Überlegungen kann dies jedoch vernachlässigt werden. Im RKS gilt damit für den Dichteoperator:

$$\hat{\rho}^{\text{RKS}}(t) = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \hat{\rho}(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \quad (3.26)$$

Die gleiche Transformationsregel gilt auch für die Hamiltonoperatoren der Nicht-Zeeman-Wechselwirkungen:

$$\hat{H}_1^{\text{RKS}}(t) = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \hat{H}_1(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \quad (3.27)$$

H_1 bezeichnet den Hamiltonoperator des Systems ohne H_0 . Interessanterweise führt diese unitäre Transformation genau wie die bereits erwähnte zeitunabhängige Störungsrechnung zum Säkularanteil des Operators, da in beiden Fällen die Kommutation mit \hat{I}_z entscheidet. Diese, bereits aufgeführten, säkularen Formen der Hamiltonoperatoren können daher auch im sogenannten Zeeman-Wechselwirkungsbild verwendet werden. Die von Neumann-Gleichung zur Beschreibung der zeitlichen Entwicklung des Spinsystems lautet hier:

$$\frac{\partial \hat{\rho}^{\text{RKS}}(t)}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} \left[\hat{\rho}^{\text{RKS}}(t), \hat{H}_1^{\text{RKS}} \right] \quad (3.28)$$

Dieses Wechselwirkungsbild kann nun genutzt werden, um die Wirkung von Hochfrequenz-Pulsen zu diskutieren. Solche Pulse spielen eine zentrale Rolle in der modernen Kernspinresonanz. Wie bereits in Abschnitt 3.1.1 ausgeführt, werden sie zur Manipulation der Magnetisierung verwendet. Ihr Feld ist senkrecht zum statischen \mathbf{B}_0 -Feld, für die Amplitude gilt:

$$B_{RF} = 2B_1 \cos(\omega t + \phi) = B_1 (e^{i(\omega t + \phi)} + e^{-i(\omega t + \phi)}) \quad (3.29)$$

Das oszillierende Feld kann in zwei gegenläufig rotierende Felder zerlegt werden. Zur Anregung des Spinsystems ist resonante Einstrahlung notwendig, d.h. $\omega \approx \omega_0$, der zweite Anteil mit negativem Drehsinn kann vernachlässigt werden. Von hier an ist es zweckmäßig, die weitere Diskussion – ohne explizite Kennzeichnung – im rotierenden Koordinatensystem durchzuführen. Mit $\omega = \omega_0$ ergibt sich für den Hamiltonoperator des Hochfrequenzpulses:

$$\hat{H}_{RF} = -\gamma \hbar B_1 \hat{I}_x \quad (3.30)$$

Dabei wurde die Phase ϕ so angenommen, dass das Hochfrequenzfeld eine Drehung der Magnetisierung um die x-Achse erzeugt. $\hat{H}_{RF} = \gamma \hbar B_1 \hat{I}_x$ kehrt den Drehsinn um und für die y-Achse folgt mit $\pm \hat{I}_y$ das Analoge. Wie in den Gleichungen 3.9 und 3.24 erfolgt die Wirkung auf den Dichteoperator durch einen Propagator:

$$\hat{P}_x(t) = e^{i\gamma B_1 \hat{I}_x t} = e^{i\omega_1 t \hat{I}_x} \quad (3.31)$$

Wiederum gibt $\omega_1 t$ den Drehwinkel an, der somit durch die Pulsdauer t festgelegt wird (bei einem festen $\omega_1 = \gamma B_1$). Für die Zeitentwicklung des Dichteoperators gilt nun (mit $\hat{\rho}(0) = \hat{I}_z$):

$$\hat{\rho}(t) = \hat{I}_z \cos(\omega_1 t) + \hat{I}_y \sin(\omega_1 t) \quad (3.32)$$

Ein sogenannter $\frac{\pi}{2}$ -Puls um die x-Achse dreht dementsprechend die Gleichgewichtsmagnetisierung in der Zeit $t = \frac{\pi}{2\omega_1}$ auf die y-Achse.

In der Deuteronen-NMR ist der Dichteoperator nun dem Einfluss der Quadrupol-Wechselwirkung ausgesetzt (siehe Gl. 3.21, 3.22, 3.23). Mit dem neuen Anfangswert $\hat{\rho}(0) = \hat{I}_y$ ergibt sich:

$$\hat{\rho}(t) = \hat{I}_y \cos(\omega_Q t) - \sqrt{\frac{1}{2}} [\hat{H}_Q, \hat{I}_x] \sin(\omega_Q t) \quad (3.33)$$

Der zweite Summand führt nicht zu einer beobachtbaren Magnetisierung ($\text{Sp}\{\hat{I}_\alpha [\hat{H}_Q, \hat{I}_x]\} = 0$, $\alpha = x, y, z$), diese oszilliert daher mit Polarisation in y-Richtung des rotierenden Koordinatensystems. Gedanklich lässt sich die oszillierende Magnetisierung in zwei zirkular polarisierte Anteile mit gegenläufigem Drehsinn aufteilen, entsprechend ω_Q und $-\omega_Q$ (relativ zur Larmorfrequenz ω_0). Diese beiden Frequenzen sind daher im Spektrum des NMR-Signals zu beobachten.

3.2 Molekulare Dynamik und Zeit–Korrelationsfunktionen

Der im letzten Abschnitt aufgeführte Ausdruck 3.33 für die Entwicklung des Spinsystems unter dem Einfluss der Quadrupol-Wechselwirkung ist nur bei zeitlich konstantem Quadrupol-Hamiltonoperator gültig. Statische probeninterne Kopplungen erzeugen genau wie das \mathbf{B}_0 -Feld und die – idealisierten – Hochfrequenzpulse eine reversible Reorientierung der Dichtematrix. Dies wird in den noch zu diskutierenden (Abschnitte 3.2.2 und 4.3.2) Solid-Echo- und Stimulierte-Echo-Pulsfolgen benutzt. Die in 3.1.1 und 3.1.2 phänomenologisch eingeführten und in 3.1.3 nicht berücksichtigten Relaxationsvorgänge beruhen auf statistisch fluktuierenden Bewegungen, die entsprechende Anteile der Wechselwirkungsoperatoren hervorrufen. Solche inkohärenten Relaxationsprozesse sind daher irreversibel. Im Folgenden soll nun die für diese Arbeit wichtige Spin-Gitter-Relaxation quantenmechanisch betrachtet werden.

3.2.1 Theorie der Spin-Gitter-Relaxation

Bereits 1948 veröffentlichten Bloembergen, Purcell und Pound einen Artikel über Relaxationseffekte in der NMR, der den Zusammenhang zwischen Bewegungsprozessen und Relaxationszeiten theoretisch behandelte [10]. Die hier gewählte Darstellung der Theorie der Spin-Gitter-Relaxation ist im Lehrbuch von R. Kimmich zu finden und beruht auf dem Ansatz von Bloch, Wangsness und Redfield (BWR) [52]. Ebenfalls zu empfehlen sind Arbeiten von M. Goldman und – insbesondere für Deuteronen als Sondenkerne – W. Schnauss [37, 102]. Wie bisher wird nur das Spinsystem quantenmechanisch behandelt, das Gitter wird als klassisch angesehen (semiklassische Betrachtung). Es verkörpert alle mechanischen Freiheitsgrade der Probe und wirkt als jederzeit im Gleichgewicht befindliches Wärmebad. Die Gittertemperatur wird demnach durch Energieaustausch mit dem Spinsystem nicht beeinflusst. Der entsprechende Hamiltonoperator im Laborsystem (LS) lautet:

$$\hat{H}^{\text{LS}}(t) = \hat{H}_0^{\text{LS}} + \hat{H}_1^{\text{LS}}(t) \quad (3.34)$$

\hat{H}_0^{LS} beinhaltet hier neben der Zeeman-Wechselwirkung auch alle weiteren statischen Anteile. Die zeitabhängige Störung $\hat{H}_1^{\text{LS}}(t)$ beruht auf statistischen Fluktuationen und verschwindet daher im Ensemble-Mittel. Zur Betrachtung der Zeitentwicklung ist es sinnvoll, die weitere Diskussion im Wechselwirkungsbild zu führen (vgl. Gl. 3.25 bis 3.28), auf eine explizite Kennzeichnung wird dabei verzichtet. Für die Spindichtematrix gilt nun:

$$\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t \left[\hat{H}_1(t'), \hat{\rho}(t') \right] dt' \quad (3.35)$$

Eine Lösung – in ausreichend guter Näherung – erhält man durch Iteration, entsprechend einer Störungsrechnung zweiter Ordnung. Die Zeitentwicklung der Spindichtematrix lässt sich demnach beschreiben durch

$$\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_1(t), \hat{\rho}(0)] - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t [\hat{H}_1(t), [\hat{H}_1(t'), \hat{\rho}(0)]] dt'. \quad (3.36)$$

Im Ensemble-Mittel gilt $t \gg \tau_c$. τ_c ist die Zeitskala der fluktuierenden Wechselwirkungen. Dann sind $\hat{H}_1(t)$ und $\hat{\rho}(0)$ unkorreliert und mit $\overline{\hat{H}_1(t)} = 0$ verschwindet der erste Summand in (3.36). Gleiches gilt für den Integranden, die obere Integrationsgrenze kann daher auf unendlich ausgedehnt werden. Nach einer Variablensubstitution ($t' = t - \tau$) ergibt sich:

$$\frac{d\overline{\hat{\rho}(t)}}{dt} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty \overline{[\hat{H}_1(t), [\hat{H}_1(t - \tau), \hat{\rho}(0)]]} d\tau \quad (3.37)$$

Einerseits muss also die Bedingung $t \gg \tau_c$ erfüllt sein, andererseits ist die verwendete Näherung nur dann anwendbar, wenn der betrachtete Zeitraum deutlich kürzer als die Relaxationszeiten T_1 und T_2 ist. Dann gilt nämlich $\hat{\rho}(t) \approx \hat{\rho}(0)$. Um unsere Zeitentwicklung nun zu jedem beliebigen Zeitpunkt betrachten zu können, ersetzen wir – in einer Art Umkehrung der Störungsrechnung – im Integranden $\hat{\rho}(0)$ durch $\hat{\rho}(t)$. Der Einfluss der Wechselwirkungen wird dadurch nicht berührt, da er unabhängig von der absoluten Zeit ist. Hier spielt τ die bestimmende Rolle, wie später noch deutlich wird. Nun wird der Dichteoperator noch durch seine Abweichung vom Gleichgewichtszustand ersetzt, $\hat{\rho}(t) \rightarrow \hat{\rho}(t) - \hat{\rho}_0$, und man erhält:

$$\frac{d\overline{\hat{\rho}(t)}}{dt} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty \overline{[\hat{H}_1(t), [\hat{H}_1(t - \tau), (\hat{\rho}(t) - \hat{\rho}_0)]]} d\tau \quad (3.38)$$

Es ist nun zweckmäßig, den Hamiltonoperator der Störung durch strukturelle und Spin-Operator-abhängige Funktionen auszudrücken. Für Deuteronen lässt sich im Laborsystem schreiben:

$$\hat{H}_Q^{\text{LS}}(t) = f \sum_{m=-2}^2 (-1)^m F_{2,-m}(t) \hat{T}_{2,m} \left(= f \sum_{m=-2}^2 (-1)^m F_{2,-m}^*(t) \hat{T}_{2,m}^\dagger = \hat{H}_Q^{\dagger \text{LS}}(t) \right), \quad (3.39)$$

mit einer Konstanten f , den orientierungsabhängigen und damit fluktuierenden Geometriefaktoren $F_{2,-m}(t)$ und den irreduziblen sphärischen Tensoroperatoren $\hat{T}_{2,m}$. Diese sind passend zur – wegen der Quadrupol-Wechselwirkung – bestimmenden Rotationsdynamik aus den Spin-Operatoren aufgebaut [73]. Im Wechsel-

wirkungsbild gilt

$$\hat{H}_Q(t) = f \sum_{m=-2}^2 (-1)^m F_{2,-m}(t) e^{-i\omega_0 t \hat{I}_z} \hat{T}_{2,m} e^{i\omega_0 t \hat{I}_z} = f \sum_{m=-2}^2 (-1)^m F_{2,-m}(t) e^{im\omega_0 t} \hat{T}_{2,m} \quad (3.40)$$

und Entsprechendes für $\hat{H}_Q^\dagger(t)$. Einsetzen in Gleichung 3.38 ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = & -\frac{f^2}{\hbar^2} \sum_{m,m'=-2}^2 (-1)^{m+n} \left[\hat{T}_{2,m}, \left[\hat{T}_{2,m'}^\dagger, (\hat{\rho}(t) - \hat{\rho}_0) \right] \right] e^{i(m-m')\omega_0 t} \\ & \times \int_0^\infty \overline{F_{2,-m}(t) F_{2,-m'}^*(t-\tau)} e^{im'\omega_0 \tau} d\tau \end{aligned} \quad (3.41)$$

Hierbei wurde berücksichtigt, dass für $t \gg \tau_c$ eine explizite Ensemble-Mittelung des Dichteoperators bedeutungslos wird. Spin- ($\rho(t)$) und Gitteranteile ($F_{2,-m}(t) F_{2,-m'}^*(t-\tau)$) auf der rechten Seite der Gleichung entkoppeln daher. Im Folgenden soll außerdem die adiabatische Näherung gelten, nach der man die nichtsäkularen Anteile mit $m \neq m'$ vernachlässigen kann, da sie mit $(m-m')\omega_0$ viel schneller oszillieren als die Zeitskala der Relaxation und sich somit herausmitteln. Das Ensemblemittel im Integranden stellt eine zeitliche Autokorrelationsfunktion dar. Es handelt sich um einen stationären Prozess, d.h. die Funktion $\overline{F_{2,-m}(t) F_{2,-m}^*(t-\tau)} = G_m(\tau)$ ist nicht von der absoluten Zeit abhängig. Dann kann das Integral (unter Berücksichtigung eines Faktors $\frac{1}{2}$) zur Fouriertransformierten der Autokorrelationsfunktion umgeschrieben werden, der Spektraldichte:

$$J_m(m\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G_m(\tau) e^{im\omega\tau} d\tau (= J_{-m}(-m\omega)) \quad (3.42)$$

Unter Verwendung von $\hat{T}_{l,m}^\dagger = (-1)^m \hat{T}_{l,-m}$ kann Gleichung 3.41 nun umgeschrieben werden zu:

$$\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = -\frac{f^2}{2\hbar^2} \sum_{m=-2}^2 (-1)^m \left[\hat{T}_{2,m}, \left[\hat{T}_{2,-m}, (\hat{\rho}(t) - \hat{\rho}_0) \right] \right] J_m(m\omega_0) \quad (3.43)$$

Aus den Gleichungen 3.6 und $\text{Sp}\{\hat{A}\hat{B}\} = \text{Sp}\{\hat{B}\hat{A}\}$ folgt damit für die Zeitentwicklung des Erwartungswertes eines irreduziblen Spintensoroperators:

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \hat{T}_{L,M} \rangle}{dt} &= \text{Sp} \left\{ \frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} \hat{T}_{L,M} \right\} \\ &= -\frac{f^2}{2\hbar^2} \sum_{m=-2}^2 (-1)^m \text{Sp} \left\{ \left[\hat{T}_{2,m}, \left[\hat{T}_{2,-m}, \hat{T}_{L,M} \right] \right] (\hat{\rho}(t) - \hat{\rho}_0) \right\} J_m(m\omega_0) \end{aligned} \quad (3.44)$$

Die Spin-Gitter Relaxation wirkt auf die z-Komponente der Magnetisierung. Die zugehörige Observable ist der Spinoperator \hat{I}_z , für den gilt: $\hat{I}_z = \hat{T}_{1,0} = \hat{\rho}_0$ ($\hat{\rho}$ steht

hier für den reduzierten Dichteoperator, vgl. Abschnitt 3.1.3). Für den doppelten Kommutator ergibt sich:

$$\left[\hat{T}_{2,m}, \left[\hat{T}_{2,-m}, \hat{T}_{1,0} \right] \right] = m \left[\hat{T}_{2,m}, T_{2,-m} \right] = \begin{cases} 0 & \text{für } m = 0 \\ -\frac{1}{2} \hat{T}_{1,0} & \text{für } m \pm 1 \\ +2 \hat{T}_{1,0} & \text{für } m \pm 2 \end{cases} \quad (3.45)$$

Die Spin-Gitter Relaxation wird daher beschrieben durch

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \hat{T}_{1,0} \rangle}{dt} &= -\frac{f^2}{2\hbar^2} \left(\text{Sp} \left\{ \hat{T}_{1,0} (\hat{\rho}(t) - \hat{\rho}_0) \right\} J_1(\omega_0) + 4 \text{Sp} \left\{ \hat{T}_{1,0} (\hat{\rho}(t) - \hat{\rho}_0) \right\} J_2(2\omega_0) \right) \\ &= -\frac{f^2}{2\hbar^2} (J_1(\omega_0) + 4J_2(2\omega_0)) \left(\langle \hat{T}_{1,0} \rangle - \langle \hat{T}_{1,0} \rangle_0 \right) \end{aligned} \quad (3.46)$$

Ein Vergleich mit den Blochschen Gleichungen 3.3 führt zur Darstellung

$$\frac{d\langle \hat{I}_z \rangle}{dt} = -\frac{1}{T_1} \left(\langle \hat{I}_z \rangle - \langle \hat{I}_z \rangle_0 \right). \quad (3.47)$$

Die Spin-Gitter Relaxation verläuft in einem ergodischen Ensemble also exponentiell. Ein derartiges System liegt hier unter den in der Herleitung gemachten Annahmen nämlich vor: Ein Gleichsetzen von Ensemble-Mittel und zeitlichem Mittel ist genau dann erlaubt, wenn im betrachteten Zeitintervall jeder Kernspin alle im Ensemble möglichen Zustände einnehmen kann. Letzteres ist die Definition eines ergodischen Systems. Gilt dies nicht, so besteht das Spinsystem aus einer Summe ergodischer Subensembles. Mit den Gleichungen 3.46 und 3.47 lässt sich nun ein Ausdruck für die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 bzw. deren Inverse, die Spin-Gitter-Relaxationsrate, angeben:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{e^2 Q^2}{8\hbar^2} (J_1(\omega_0) + 4J_2(2\omega_0)) \quad (3.48)$$

Dabei wurde $f = \frac{eQ}{2I(2I-1)} = \frac{eQ}{2}$ verwendet. Es gilt zu beachten, dass die in Gleichung 3.39 eingeführten fluktuierenden Geometriefaktoren, die quadratisch in die Spektraldichte eingehen, die Dimension von eq besitzen. Die bereits in Abschnitt 3.1.3 abgeleitete Gleichung 3.21 kann daher auch auf Gleichung 3.39 zurück geführt werden.

Da man sich in erster Linie für die molekulare Bewegung interessiert, mit der die T_1 -Relaxation verknüpft ist, wird häufig die Kopplungsstärke vom fluktuierenden Anteil der Autokorrelationsfunktion durch Normierung abgetrennt, man erhält die reduzierte Spektraldichte:

$$\mathcal{J}_m(m\omega) = \frac{J_m(m\omega)}{G_m(0)} \quad (3.49)$$

Rückschlüsse auf die mikroskopische Dynamik anhand von T_1 -Experimenten lassen sich nur mit geeigneten Spektraldichten, bzw. den entsprechenden Korrelationsfunktionen, ziehen. Häufig wird ein monoexponentieller Zerfall der Korrelation angenommen:

$$G_m(t) = G_m(0) \cdot \exp \left[-\frac{t}{\tau_c} \right] \quad (3.50)$$

Nur mit derartigen Korrelationsfunktionen hat die Korrelationszeit τ_c eine wohldefinierte Bedeutung. In der Deuteronen-NMR charakterisiert sie für gewöhnlich die molekulare Reorientierungsdynamik, sie ist verknüpft mit der Verweildauer einer O-D-Bindung in einer bestimmten Position. Für die reduzierte Spektraldichte ergibt sich eine Lorentzfunktion:

$$\mathcal{J}_m(m\omega) = \frac{\tau_c}{1 + m^2\omega^2\tau_c^2} \quad (3.51)$$

Üblicherweise geht man von einer thermisch aktivierten Bewegung aus, die Korrelationszeit sollte daher das Arrhenius-Gesetz befolgen:

$$\tau_c = \tau_0 \cdot \exp \left[\frac{E_a}{kT} \right] \quad (3.52)$$

Bei ausreichend niedrigen Temperaturen mit $\tau_c \gg \omega_0^{-1}$ folgt durch $\mathcal{J}_m(m\omega) \approx (\omega_0^2\tau_c)^{-1}$ eine direkte Proportionalität zwischen den Korrelationszeiten und den T_1 -Werten. Dies konnte 2005 durch Burkhard Geil für das hexagonale Eis experimentell bestätigt werden [33].

In nicht-kristallinen Systemen lässt sich, im Gegensatz zum bisher angenommenen, häufig kein monoexponentieller Verlauf der ^2H -Spin-Gitter-Relaxation beobachten. Dies kann in unterkühlten Flüssigkeiten, Gläsern und amorphen Festkörpern auf eine räumliche Verteilung von Korrelationszeiten zurück geführt werden, falls zwei Bedingungen erfüllt sind: Die Dipol-Dipol-Kopplung muss so schwach sein, dass Spin-Diffusion nicht zu einer einheitlichen Spin-Temperatur in der Probe führt, d. h. es gibt keinen effizienten Austausch von Magnetisierung. Dies ist im Fall von Deuteronen wegen der starken Quadrupolwechselwirkung für gewöhnlich gut erfüllt. Außerdem darf es keine effektive Mittelung der dynamischen Heterogenitäten, z.B. durch molekulare Diffusion, auf der experimentellen Zeitskala, also innerhalb von T_1 , geben. Dies entspricht einem nicht-ergodischen Spinsystem. Gilt beides, so kann man die Spin-Gitter-Relaxationsfunktion durch eine Überlagerung exponentieller Zerfälle beschreiben [101]:

$$\frac{M_0 - M_z(t)}{M_0} = \int_0^\infty p(T_1) e^{-\frac{t}{T_1}} dT_1 \quad (3.53)$$

Die Verteilung von T_1 -Zeiten innerhalb der Probe, $p(T_1)$, legt die Bestimmung der mittleren Spin-Gitter Relaxationszeit nahe. Dazu wird der gemessene Magnetisierungsverlauf mit der Kohlrausch-Williams-Watts-(KWW)-Funktion gefittet

[116]:

$$M(t) = M_0 \cdot \left(1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{T_1} \right)^\beta \right] \right) \quad (3.54)$$

Mit Hilfe der Gamma-Funktion erhält man:

$$\langle T_1 \rangle = T_1 \cdot \frac{\Gamma(\frac{1}{\beta})}{\beta} \quad (3.55)$$

Der Streckungsparameter β ist ein Maß für die Breite der Verteilung. Werden die nichtexponentiellen Relaxationsverläufe – wie bisher beschrieben – durch eine heterogene Korrelationszeitenverteilung hervorgerufen (daher auch heterogene Relaxation genannt), so sind die Gleichungen 3.53 bis 3.55 auch auf die Behandlung der Korrelationszeiten übertragbar. Insbesondere gilt dann für die reduzierte Spektraldichte:

$$\mathcal{J}_m(m\omega) = \int_0^\infty p(\tau_c) \frac{\tau_c}{1 + m^2\omega^2\tau_c^2} d\tau_c \quad (3.56)$$

In der Literatur sind verschiedene Korrelationszeiten-Verteilungen $p(\tau_c)$ (bzw. $g(\ln \tau_c)$) verbreitet. Ebenfalls wohl bekannt ist allerdings, dass nichtexponentielle Spin-Gitter-Relaxation kein hinreichendes Anzeichen für eine Verteilung von Korrelationszeiten ist. Ebenso gut könnte die zugrundeliegende Korrelationsfunktion nichtexponentiell sein und für alle Spins in der Probe gleich. Man spricht dann von homogener Relaxation.

3.2.2 Das Stimulierte Spin-Echo

Die Interpretation von T_1 -Daten aus Relaxationsmessungen im Hinblick auf die zugrundeliegende molekulare Dynamik beruht auf einer geeigneten Korrelationsfunktion. Häufig sind weitere Annahmen und Vereinfachungen notwendig, um zu quantitativen Ergebnissen zu gelangen. Das Stimulierte Echo-Experiment dagegen ist eine deutlich direktere und mächtigere Methode, insbesondere auch zur Untersuchung von extrem langsamer molekularer Reorientierungsdynamik. Eine erste theoretische Beschreibung dieses (Deuteronen-) Experiments aus dem Jahre 1980 stammt von Spiess, Fujara *et al.* wendeten es 1988 erstmals im Eis an [107, 29]. Eine ausführliche allgemeine Darstellung findet man im Buch von Schmidt-Rohr und Spiess [99].

Die verwendete Pulsfolge führt zum Probenmittel einer Einteilchen-Korrelationsfunktion, die die Orientierung einer O-D-Bindung (im Eis) relativ zum äußeren Magnetfeld zu zwei verschiedenen Zeiten miteinander verknüpft. Damit erhält man direkt Informationen über die Geometrie und die Zeitskala der Reorientierungsdynamik in der Probe. Insbesondere betrachten wir wegen

der Probenmittelung nicht einzelne Reorientierungssprünge, sondern erhalten eine mittlere Korrelationszeit, die durch die Anzahl und Mobilität der Defekte im Eis bestimmt wird (vgl. Abschnitt 2.1.1).

Die einfachste Form des Stimulierten Echo-Experiments besteht aus einer Sequenz von drei Hochfrequenzpulsen, getrennt durch eine Evolutionszeit τ (1./2. Puls) und eine Mischzeit t_m (2./3. Puls). Diese Pulsfolge erzeugt ein Echo zum Zeitpunkt τ nach dem letzten Puls, im Fall von $\tau \ll t_m$ gilt für die Echoamplitude allgemein

$$S(\tau, t_m) = S_0 \cdot \langle e^{-i\omega_Q(0)\tau} \cdot e^{i\omega_Q(t_m)\tau} \rangle, \quad (3.57)$$

wobei $\langle \dots \rangle$ die Mittelung über die Probe darstellt. Stattdessen lässt sich auch schreiben (von hier an wird $S_0 = 1$ gesetzt)

$$S(\tau, t_m) = \int d\omega_1 \int d\omega_2 e^{-i\omega_1\tau} \cdot e^{i\omega_2\tau} \cdot P_{2,0}(\omega_1, 0; \omega_2, t_m), \quad (3.58)$$

mit $\omega_1 = \omega_Q(0)$, $\omega_2 = \omega_Q(t_m)$ und $P_{2,0}(\omega_1, 0; \omega_2, t_m)$ als vereinigte Wahrscheinlichkeit, einen einzelnen Spin zu Beginn der Mischperiode mit der Frequenz ω_1 und am Ende mit der Frequenz ω_2 vorzufinden [30]. Die Quadrupolfrequenz ist über Gleichung 3.22 mit der Orientierung der zugehörigen O-D-Bindungsachse im Magnetfeld verknüpft. Sie ist daher im Allgemeinen für verschiedene Spins und Zeitpunkte unterschiedlich. Mit $\tau \ll t_m$ kann man die molekulare Bewegung innerhalb des Zeitintervalls τ vernachlässigen. Dann ist t_m die dynamische Variable des Experiments, die zur Korrelationszeit der molekularen Reorientierung führt.

Für gewöhnlich bleibt jedoch eine Restkorrelation erhalten, da im Reorientierungsprozess eine Erinnerung an den Ausgangszustand existiert [33]. Misst man nun $S(\tau, t_m)$ als Funktion der Mischzeit t_m bei einer festen Evolutionszeit τ , so bietet der Abfall der Echoamplitude auf das Plateau der Restkorrelation einen direkten Zugang zur Zeitskala der Reorientierungsdynamik. Dieser Abfall kann häufig mit einer gestreckt-exponentiellen Funktion beschrieben werden (vgl. Gl. 3.54 und 3.55):

$$S(\tau, t_m) = (1 - S_\infty(\tau)) \exp \left[- \left(\frac{t_m}{\tau_c(\tau)} \right)^{\beta(\tau)} \right] + S_\infty(\tau) \quad (3.59)$$

Die erhaltenen Parameter $\tau_c(\tau)$ und $\beta(\tau)$ können mit Ergebnissen aus Simulationsrechnungen verglichen werden. τ bestimmt über die Phase $\omega_Q(\cos^2 \theta) \cdot \tau$ die Empfindlichkeit des Experiments auf Änderungen des Orientierungswinkels θ . Daher ist ein Zusammenhang zwischen der τ -Abhängigkeit der Fitparameter und dem elementaren Sprungwinkel der molekularen Reorientierung zu erwarten [30].

Die vollständige Definition für den sogenannten Endzustand lautet:

$$S_\infty(\tau) = \lim_{t_m \rightarrow \infty} \frac{S(\tau, t_m)}{S(\tau, 0)} \quad (3.60)$$

Bei einer endlichen Anzahl unterscheidbarer, zugänglicher Orientierungen N wird man das Spinsystem nach hinreichend langer Zeit mit einer Wahrscheinlichkeit von $1/N$ in seinem Anfangszustand antreffen. Die Sensitivität des Endzustands für kleinwinkelige Drehungen nimmt mit wachsender Evolutionszeit zu, bei ausreichend großen τ -Werten ergibt sich:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} S_{\infty}(\tau) = \frac{1}{N} \quad (3.61)$$

Dies gilt beispielsweise für 4-Platz Sprünge wie im hexagonalen Eis [33]. Wegen der winkelselektiven τ -Abhängigkeit oszilliert $S_{\infty}(\tau)$ um den Grenzwert. Im Stimulierten Echo-Experiment erhält man also direkt die Anzahl der möglichen Orientierungen der O-D-Bindung. Weitere Informationen über die Geometrie, wie z.B. die Winkel zwischen den verschiedenen Orientierungen, können durch Datenanalyse gewonnen werden. Dazu dienen sowohl Computersimulationen als auch numerische Berechnungen, die von der Mastergleichung des zugrundeliegenden stochastischen Prozesses ausgehen.

Analogie zwischen Stimuliertem Echo und Neutronenstreuung

Nicht viele Messmethoden führen zu einer Einteilchen-Korrelationsfunktion, die Informationen sowohl über die Geometrie als auch die Zeitskala der molekularen Bewegung liefert. Unter den – im Allgemeinen weit verbreiteten – Streumethoden ist dies als einzige die Neutronenstreuung. Tatsächlich existiert eine bemerkenswerte Analogie zur Kernspinresonanz. Im Folgenden werden die Gemeinsamkeiten und Unterschiede von inkohärenter quasielastischer Neutronenstreuung und Deuteronen-NMR mittels Stimuliertem Echo beschrieben, basierend auf zwei Arbeiten unter Beteiligung F. Fújaras [28, 24]. Insbesondere soll dies einem tieferen Verständnis der NMR-Methode dienen.

Die Analogie beider Methoden beruht auf der Manipulation eines mit der Reorientierungsdynamik verknüpften Phasenfaktors. In der Neutronenstreuung ist dies $Q \cdot a$ im Impulsraum, mit dem Impulsübertrag Q und der Sprunglänge a . Der entsprechende Phasenfaktor des Stimulierten Echo-Experiments ist $\omega_Q \cdot \tau$ im Zeitraum.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen Neutronenstreuung und NMR sind die zugänglichen Zeitskalen. Wegen $t \gg \tau$ liegt die untere Grenze im Stimulierten Echo-Experiment bei 10^{-4} s. Die Neutronenstreuung liefert grundsätzlich die gleiche Information über den Reorientierungsvorgang, jedoch bei Korrelationszeiten kleiner als 10^{-8} s. Die beiden Methoden ergänzen sich also.

Am deutlichsten wird die Analogie bei Betrachten des Endzustandes $S_{\infty}(\tau)$ des Stimulierten Echos und des elastischen inkohärenten Strukturfaktors (EISF) aus der quasielastischen Neutronenstreuung. Die Messgröße der Neutronenstreuung, der doppelt differentielle Wirkungsquerschnitt pro Atom, lautet für Streu-

zentren einer Atomsorte:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{1}{\hbar} \frac{k}{k_0} (\sigma_{coh} S_{coh}(\mathbf{Q}, \omega) + \sigma_{inc} S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega)) \quad (3.62)$$

Die Wellenvektoren \mathbf{k}_0 und \mathbf{k} repräsentieren das einfallende und das gestreute Neutron und ergeben den Streuvektor $\mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$. Dessen Betrag wird als Impulsübertrag bezeichnet, für die übertragene Energie gilt $E = \hbar\omega = \hbar^2 Q^2 / 2m$ (Neutronenmasse m). $d\Omega$ ist ein Raumwinkelement. Der inkohärente Wirkungsquerschnitt σ_{inc} wird durch die Streuung an einzelnen Atomen bestimmt, σ_{coh} beschreibt entsprechend den Anteil an Interferenzen der an verschiedenen Zentren gestreuten Neutronenwellen. Die Streufunktionen S_{coh} und S_{inc} , auch dynamische Strukturfaktoren genannt, enthalten Informationen über die strukturellen und dynamischen Eigenschaften der Probe. S_{inc} beschreibt Einteilchen-Dynamik, die uns hier interessiert, und kann im Experiment bei der Verwendung protonierter Pulverproben nahezu ungestört gemessen werden.³

Der dynamische Strukturfaktor ist durch Fouriertransformation mit der sogenannten intermediären Streufunktion verknüpft,

$$S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{S}_{inc}(\mathbf{Q}, t) dt, \quad (3.63)$$

die folgendermaßen definiert ist:

$$\mathcal{S}_{inc}(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{R}_i(0)} \cdot e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}_i(t)} \rangle \quad (3.64)$$

N ist die Anzahl der streuenden Teilchen, $\mathbf{R}_i(t)$ zeigt die Position des i -ten Teilchens zur Zeit t an. $\mathcal{S}_{inc}(\mathbf{Q}, t)$ lässt sich in einen zeitlich konstanten Plateauwert und einen zeitabhängigen Teil trennen:

$$\mathcal{S}_{inc}(\mathbf{Q}, t) = A_0(\mathbf{Q}) + \mathcal{S}_{inc}^{qe}(\mathbf{Q}, t) \quad (3.65)$$

Die Zeitskala der molekularen Bewegung wird durch den quasielastischen Beitrag $\mathcal{S}_{inc}^{qe}(\mathbf{Q}, t)$ bestimmt. Der elastische Anteil $A_0(\mathbf{Q})$ ist direkt messbar und wird elastischer inkohärenter Strukturfaktor genannt:

$$A_0(\mathbf{Q}) = \text{‘EISF’} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\mathcal{S}_{inc}(\mathbf{Q}, t)}{\mathcal{S}_{inc}(\mathbf{Q}, 0)} \quad (3.66)$$

Dieser beschreibt die zeitlich gemittelte räumliche Verteilung des Moleküls, d.h. die im Mittel eingenommenen Orientierungen der O-D-Bindung. Durch Betrachtung der Phasenabhängigkeit von $A_0(\mathbf{Q})$ können verschiedene Bewegungstypen

³Der inkohärente Wirkungsquerschnitt von Protonen überwiegt deutlich den kohärenten und die Wirkungsquerschnitte aller anderen relevanten Kerne.

unterschieden werden. Die Phase $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}$ ergibt sich mittels des Sprungvektors \mathbf{R} . Für Rotationsdynamik in Pulverproben wird vereinfacht $Q \cdot a$ benutzt, mit a als Maß der Sprunglänge. Wie beim Stimulierten Echo zeigen verschiedene Arten der Bewegung charakteristische gedämpfte Oszillationen, die für N -Platz Sprünge bei großem Phasenfaktor – hier $Q \cdot a$ – auf konstante $\frac{1}{N}$ -Werte führen.

Damit sind die Erläuterungen zum physikalischen Hintergrund des Stimulierten Echos abgeschlossen, experimentelle Details sind im Anhang und im nun folgenden Kapitel zu finden.

Kapitel 4

Experimentelle Aspekte

Dieses Kapitel beschreibt die wesentlichen Labortätigkeiten im Rahmen dieser Doktorarbeit. Dazu gehören die Herstellung der Hochdruck-Eisproben, die strukturelle Untersuchung mit Röntgenstrahlen und die Kernspinresonanz-Messungen. Der NMR-Abschnitt behandelt neben dem technischen Aufbau auch im Detail die verwendeten Pulsfolgen und knüpft dabei an Kapitel 3 an.

4.1 Probenpräparation

Die Herstellung der hochdichten Eisphasen erfolgt in unserem Labor immer durch Drücken von hexagonalem Eis bei einer konstanten Temperatur zwischen 77 K und ≈ 250 K. Dazu wird eine uniaxiale Zylinder-Stempel-Zelle verwendet, die in eine handelsübliche mechanisch-hydraulische Presse eingebaut ist. Da bei der zu Beginn benutzten Presse altersbedingte Probleme wie Ölverlust und mangelnde Zuverlässigkeit auftraten, wurde diese gegen eine neue ausgetauscht. Die hier interessierenden Pressenparameter blieben jedoch ähnlich. Der maximal erreichbare Druck in der Probe beträgt ca. $p_{Probe}^{max} \approx 2,0\text{--}2,2$ GPa, die Anzeigegenauigkeit ist – unter Berücksichtigung eines entsprechenden Umrechnungsfaktors – kleiner als 0,02 GPa.

Damit lassen sich sowohl die kristallinen Eisphasen II, III/IX, V, VI und XII herstellen als auch die amorphen Formen HDA und VHDA. Da die amorphen Eise am Anfang dieser Arbeit untersucht wurden, entstammen sie überwiegend der alten Presse. Die Eis II Proben wurden alle mit der neuen Presse präpariert.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen der Präparation kristalliner und amorpher Proben besteht im dabei verwendeten oberen Stempel. Die bereits erwähnte Druckzelle ist aus einem Stahlzylinder mit Bohrung für die Probe und zwei Stempeln, die den Probenraum abschließen sollen, aufgebaut (vgl. Abb. 4.1). Der untere ist ebenfalls aus Stahl, der obere nur, falls kristallines Eis hergestellt werden soll. Für amorphes Eis hat es sich als sinnvoll erwiesen, einen Teflonaufsatz zu verwenden. Dieser verringert die Reibung und ermöglicht so eine gleichmäßi-

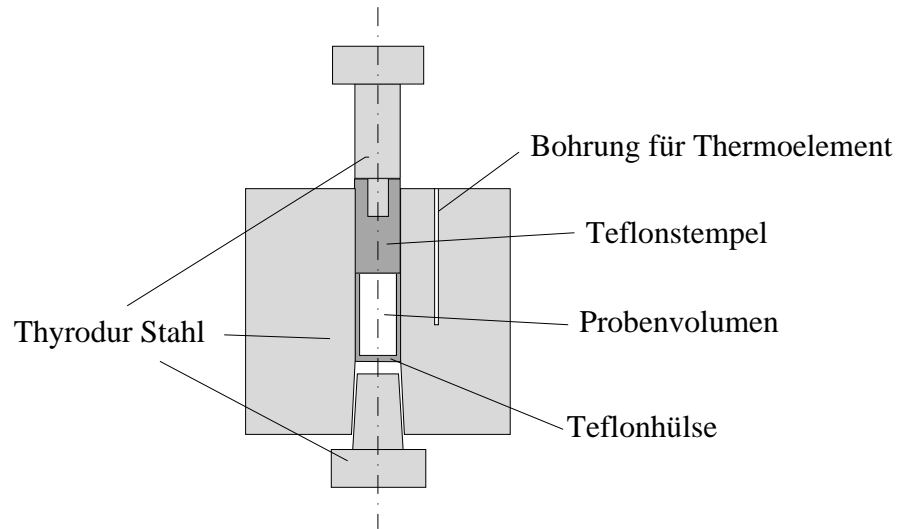


Abbildung 4.1: Querschnitt der Zylinder-Stempel-Zelle. Der obere Stempel ist hier in der Ausführung mit Teflonaufsatz dargestellt.

gere, sanfte Kompression. Dies ist beim Herstellen von HDA entscheidend, um eine Verunreinigung durch Eis XII zu vermeiden [60].

Sowohl für kristalline als auch amorphe Eisproben wird flüssiges D_2O in eine zylindrische Teflonhülse gefüllt, die sich in der Bohrung des Stahlzylinders befindet und ebenfalls der Reibungsminderung dient. Bei Verwendung des Druck-Stempels mit Teflonaufsatz werden 2 ml Wasser verwendet, der kürzere reine Stahlstempel ermöglicht ein Volumen von 3 ml. Mit flüssigem Stickstoff wird die Druckzelle dann auf die gewünschte Temperatur abgekühlt, um schließlich isotherm die Probe zu komprimieren. Umgebende Eiswürfel erhöhen die Wärmekapazität und sorgen für eine Temperaturstabilität von ± 1 K. Die Temperatur wird durch ein Thermoelement vom Typ T kontrolliert, die zugehörige Bohrung im Stahlzylinder hat einen Abstand von 1 cm zur Probe. Der Temperaturverlauf wird über einen Temperaturregler der Firma Eurotherm vom Computer protokolliert.

Zum Verdichten des Eises wird der obere Stempel nach unten bewegt, dessen Position h ist daher ein Maß für die Dichte der Probe. Für die relative Änderung der Dichte gilt:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = -\frac{\Delta V}{V} = -\frac{\Delta h}{h} \quad (4.1)$$

Die Stempelposition wird während des Herstellungsprozesses aufgenommen, der Phasenübergang zeigt sich in einer signifikanten Änderung der Dichte (vgl. Abb. 4.2). Natürlich verändert sich auch die Dichte der Teflonhülse (und eventuell des Teflonstempelaufsatzes). Eine exakte Bestimmung der Probendichte, bzw. deren Änderung, ist daher mit Gleichung 4.1 nicht möglich. Dies ist auch nicht

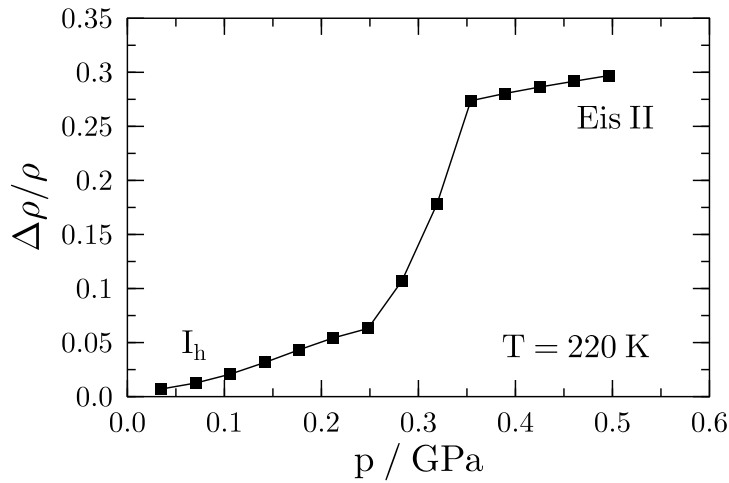


Abbildung 4.2: Die relative Dichteänderung als Funktion des Probendrucks zeigt die Umwandlung von Eis I_h (D_2O) in Eis II durch isotherme Kompression bei $T = 220\ K$ bis zu einem Druck von $p_{max} \approx 0,5\ GPa$. Der Phasenübergang ist deutlich erkennbar an der Stufe im Kurvenverlauf bei $p \approx 0,3\ GPa$.

beabsichtigt, einzig der Verlauf der Phasenumwandlung(en) soll hiermit dokumentiert werden. Dabei muss allerdings beachtet werden, dass die ermittelten Übergangsdrücke systematisch zu hoch liegen. Dies kann durch den Einfluss der Kinetik erklärt werden: Die Probe reagiert bei tiefen Temperaturen langsam auf den angelegten Druck. Desweiteren führen Reibungsverluste in der Presse zu einem real niedrigeren Probendruck als dem hier angegebenen Berechneten.

Die (Meta-)Stabilitätsbereiche und möglichen Präparationspfade der hier interessierenden Eisphasen wurden bereits in Kapitel 2 diskutiert. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Eis II-Proben wurden durch isotherme Kompression von Eis I_h in einem Temperaturbereich von 180 K bis 220 K hergestellt. Der Übergangsdruck liegt bei $p \approx 0,3\ GPa$ (Abb. 4.2), die Dichtezunahme beträgt wie zu erwarten ca. 30 % im Vergleich zum Startwert (siehe Abschnitt 2.2). Nach Erreichen des Enddrucks von $p_{max} \approx 0,5\ GPa$ wird mindestens 15 Minuten gewartet, um Probenrelaxation zu ermöglichen. Anschließend erfolgt das Abkühlen auf Flüssig-Stickstoff-Temperatur und die Wegnahme des Druckes. Wie in Abschnitt 2.2.1 geschildert bleibt die Eis II-Konfiguration dabei erhalten. Nun kann die Probe ausgebaut und gelagert werden.

Die HDA-Proben wurden durch langsames Drücken bei $T = 77\ K$ bis $p_{max} \approx 2\ GPa$ produziert. Kompressionsraten $< 0,03\ GPa/min$ ermöglichen einerseits den Verzicht auf eine Wartezeit bei Erreichen des Enddrucks von $p_{max} \approx 2\ GPa$. Andererseits wird die für HDA notwendige gleichmäßige, sanfte Verdichtung sicher gestellt [58, 59]. In der Tat erwies sich die Bildung von Eis XII, begleitet von den durch Marek Koza beschriebenen Schockwellen [60] und abrupten Druck-

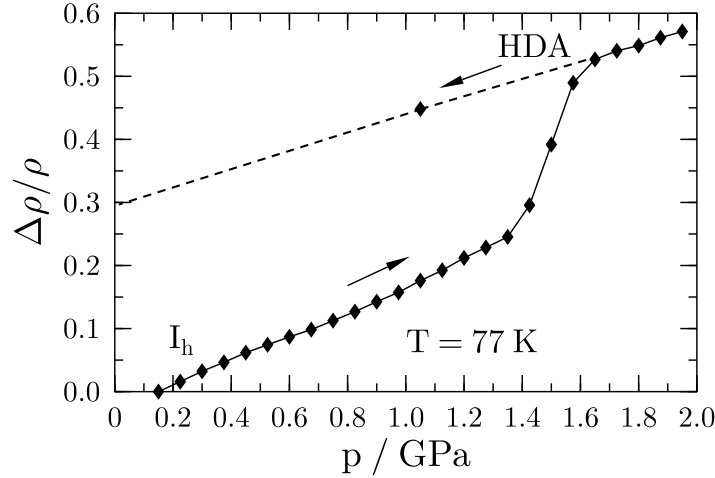


Abbildung 4.3: Umwandlung von Eis I_h (D_2O) in HDA durch isotherme Kompression bei $T = 77$ K bis zu einem Druck von $p_{max} \approx 2$ GPa. Der Phasenübergang ist deutlich an der Stufe im Kurvenverlauf bei $p \approx 1,5$ GPa zu erkennen. Die Pfeile verdeutlichen den Druckaufbau (durchgezogene Linie) und das Ablassen des Druckes auf Raumdruck (gestrichelte Linie) bzw. bis zum Wert für die anschließende Umwandlung in VHDA (hier 1,05 GPa).

abfallen, als großes Problem. Bei störungsfreier, erfolgreicher Präparation dagegen ergibt sich ein Übergangsdruck von 1,5 GPa, der Dichtevergleich bei Raumdruck zeigt einen Zuwachs von 30 % (siehe Abb. 4.3). Dies entspricht den Literaturwerten (vgl. Kap. 2). Druckreduktion, Probenausbau und -lagerung erfolgen analog zum Eis II.

Im Unterschied zu den anderen Eisformen wurde VHDA nicht durch isothermes Drücken von Eis I_h , sondern durch isobares Erwärmen von HDA bei $p \approx 1$ GPa auf $T_{max} \approx 150$ K hergestellt. Der Übergang von HDA nach VHDA erfolgt dabei kontinuierlich, wie die Temperatur-Dichte-Kurve zeigt (Abb. 4.4). Hier nimmt die Dichte – im Gegensatz zum „üblichen“ Verhalten – mit steigen der Temperatur zu, der Dichtezuwachs stimmt mit Angaben aus der Literatur überein [96]. Eine Temperatur $T > 160$ K muss dabei vermieden werden, um ein Kristallisieren der Probe auszuschließen [94, 96]. Aber auch zu niedrige Endtemperaturen und zu geringe Drücke ($p \leq 0,8$ GPa) verhindern die Ausbildung der homogenen, maximal dichten VHDA-Struktur [64, 96].

Nach dem raschen Abkühlen der VHDA-Probe auf 77 K – mit der damit verbundenen weiteren Dichtezunahme (vgl. Abb. 4.4) – wird mit der Probe wie bei den anderen Phasen verfahren. Die Lagerung jeder Probe erfolgt in einer kleinen Glasflasche, die sich in einer gemeinsamen, mit flüssigem Stickstoff gefüllten, Probenkanne befindet. Für die weiteren Untersuchungen – NMR bzw. Röntgen – wird nur ein Teil der ca. 1 bis 2,5 cm³ großen Originalproben benötigt. Unter

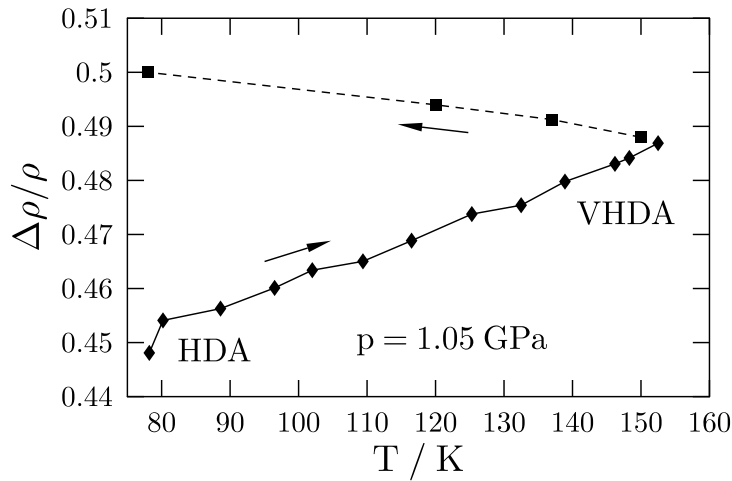


Abbildung 4.4: Isobare Umwandlung von HDA in VHDA durch Erwärmen von 77 K auf $T \approx 150$ K bei $p = 1,05$ GPa. Die Umformung zeigt sich in einer kontinuierlichen Dichtezunahme mit steigender Temperatur (durchgezogene Linie). Beim Abkühlen nimmt die Dichte weiter zu (gestrichelte Linie). Die Pfeile verdeutlichen den zeitlichen Verlauf.

Berücksichtigung der Verluste beim Präparieren der NMR- bzw. Röntgenproben erhält man in etwa 3 bis 7 Messexemplare.¹ Der Präparationsprozess der einzelnen Messprobe beinhaltet auch das Pulverisieren des Eises, damit alle Kristall- bzw. Molekülorientierungen vorhanden sind.

4.2 Röntgenbeugung

Die im Rahmen dieser Arbeit gewählten Präparationspfade sind in der Literatur wohlbekannt und konnten mit unseren experimentellen Möglichkeiten ausreichend genau und sorgfältig verfolgt werden. Daher ist eine erfolgreiche Probenpräparation zu erwarten. Eine Überprüfung der Qualität einiger VHDA-Proben mittels Neutronen-Diffraktion ergab Abweichungen im Strukturfaktor, die sich allerdings durch Unterschiede in der Probengeschichte erklären lassen (s. 2.3.4). Zudem zeigen Simulationen ebenfalls strukturelle Variationen im VHDA auf [36]. Unter Berücksichtigung dieser Punkte wiesen alle mit der NMR vermessenen amorphen Proben eine ausreichende Übereinstimmung auf, gleichbedeutend mit einer guten Reproduzierbarkeit der Experimente.

Beim Eis II stellt sich die Situation etwas anders dar. Einerseits gibt es keine Probenvariabilität aufgrund amorpher Eigenarten. Andererseits sind die Messzeiten hier so lang (vgl. 4.3.2), dass eine Überprüfung der Probenqualität anhand wiederholter NMR-Experimente mit einem sehr hohen Zeitaufwand verbunden

¹Die Innenmaße des NMR-Probenröhrchens sind ca. 4 mm Durchmesser und 20 mm Länge.

wäre. Inhomogene Druckverteilung in der Probe beim Komprimieren und unerkannte Probleme hinsichtlich der Metastabilität der Eis II-Konfiguration (beim Abkühlen und Ausbauen, aber auch beim Einbau ins NMR-Spektrometer) könnten jedoch die Qualität, d.h. die Reinheit der Probe, beeinträchtigen.

Eine zügige Methode zur Untersuchung der Probenqualität ist die Röntgenstreuung nach Debye und Scherrer. Damit lässt sich eine Mischung verschiedener (kristalliner) Phasen unterschiedlicher Struktur erkennen. Das aufgenommene Diffraktogramm wird hierzu mit den jeweiligen, aus der bekannten Struktur berechneten, Diffraktogrammen verglichen. Ein Intensitätsabgleich der den verschiedenen Strukturen zugeordneten Peaks ermöglicht die Bestimmung des Volumenverhältnisses der beteiligten Phasen.

4.2.1 Das Diffraktometer

Zur Durchführung von Strukturanalysen steht im Institut für Festkörperphysik das Diffraktometer D500 von Siemens zur Verfügung. Es besitzt einen Bragg-Brentano-Aufbau, der sich besonders gut für die Strukturbestimmung eignet. Insbesondere wird hierbei kein Einkristall benötigt. Stattdessen verwendet man, wie bei den NMR-Experimenten, eine feinkörnige Pulverprobe. Durch die vielen Kristallite sollten alle möglichen Kristallorientierungen vorhanden sein, so dass die Bragg'sche Beugungsbedingung für jede Netzebene mit monochromatischer Strahlung erfüllt werden kann. Die einfallende Röntgenstrahlung wird kegelförmig symmetrisch zur Strahlachse gestreut, den detektierten Intensitätsmaxima lassen sich Beugungsreflexe als Funktion des Zwischenwinkels zuordnen [38].

In unserem Diffraktometer wird die K_α -Linie von Kupfer mit einer Wellenlänge von $1,54 \text{ \AA}$ verwendet. Als Detektor dient ein Szintillationszähler. Zur Messung der Winkelabhängigkeit der Beugungsintensität werden sowohl Probe (um θ) als auch Detektor (um 2θ) gedreht. Zur Aufnahme des Diffraktogramms wird der Winkel 2θ in $0,02^\circ$ -Schritten von 10° bis 90° durchfahren.

Für die Untersuchung von Hochdruck-Eisproben (unter Raumdruck) ist eine entsprechende Temperierung notwendig. Im Rahmen der Diplomarbeit von Florian Löw wurde das Röntgengerät mit der Tieftemperaturkammer TTK 450 der Firma Anton Paar erweitert [73]. Diese erlaubt nach Herstellerangaben Röntgenmessungen im Temperaturbereich von 80 K bis 720 K unter Vakuum, Luft oder Inertgas. Durch Inertgas oder Vakuum kann ein Aufkondensieren von Luftfeuchtigkeit auf das Probenmaterial verhindert werden. In unserem Fall wurde Stickstoffgas – aus einer Flüssig-Stickstoffkanne – bei 100 Pa verwendet, damit ließ sich eine minimale Probentemperatur von 88 K erreichen. Der temperierte Probenträger aus Kupfer ist leicht zugänglich und ermöglicht somit ein schnelles Einbauen der Probe. Dadurch lässt sich ein (starkes) Aufwärmen der Probe vermeiden, welches zu einem Phasenübergang führen könnte (s. Kap. 2). Die Probentemperatur während der Bestrahlung lag im Allgemeinen bei $T \approx 90 \text{ K}$.

4.2.2 Messdaten

Die Streuamplitude bei der Röntgenbeugung hängt über den Strukturfaktor vom Atomformfaktor – auch atomarer Streufaktor genannt – ab. Dieser wird durch die Elektronen der Atomhülle bestimmt. In erster Näherung führt dies zu einer Proportionalität zwischen der Streuintensität und dem Quadrat der Kernladungszahl [38]. Im H_2O wird das Beugungsbild daher durch die Lage der Sauerstoffatome bestimmt. Phasen, deren Strukturen nur in der Wasserstoffanordnung verschieden sind, lassen sich dementsprechend nicht unterscheiden.

Da im Experiment nur Intensitäten gemessen werden können, geht die Phaseninformation der Streuamplitude verloren. Damit ist eine direkte Bestimmung der Kristallstruktur nicht möglich. Zur Auswertung des aufgenommenen Diffraktogramms wird daher die Software „FullProf“ verwendet, die auf der Rietveld-Methode basiert [90]. Diese geht auf Hugo Rietveld zurück, der 1967 ein Verfahren zur Strukturanalyse polykristalliner Substanzen mittels Neutronendiffraktion entwickelte [91, 92]. Seit 1977 wird die Methode auch in der Röntgenbeugung angewendet [51, 75]. Hierbei wird das Diffraktogramm als Funktion des Beugungswinkels betrachtet, die zudem von strukturellen Parametern abhängig ist. Diese sind durch die räumliche Anordnung der Atome, hier insbesondere der Sauerstoffatome, gegeben. Ausgehend von einem Startmodell der Atomanordnung werden die strukturellen und zusätzliche instrumentelle Parameter anhand der mathematischen Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Dabei wird eine möglichst große Übereinstimmung zwischen berechnetem und gemessenem Kurvenverlauf angestrebt.

Die Strukturfaktoren der verschiedenen kristallinen Eisphasen sind in der Literatur gut dokumentiert. Zur Bestimmung der Probenreinheit wurden die entsprechenden Daten der in Frage kommenden Phasen in FullProf verwendet. Für Eis II sind dies im Falle einer zu hohen Proben temperatur bei Raumdruck die Phasen I_h und I_c . Bei Druckinhomogenitäten sind zudem Eis III, V und IX zu beachten. Der berechnete Volumenanteil der beteiligten Phasen legt die Qualität der Eis II-Probe fest.

Um die Analyse zu vereinfachen, wurden für gewöhnlich nur wenige zusätzliche Phasen gleichzeitig bei der Anpassung berücksichtigt. Abbildung 4.5 zeigt eine beispielhafte Auswertung von Florian Löw unter Beteiligung der Eisphasen I_h und I_c [73]. Die Streuintensität ist als Funktion des reziproken Gittervektors Q dargestellt, um einen leichteren Vergleich mit Literaturdaten zu ermöglichen.² Die Übereinstimmung zwischen dem gemessenen Beugungsbild (rot) und dem mit FullProf abgestimmten (blau) ist sehr gut, insbesondere die Lage der Beugungsmaxima. Die absoluten Abweichungen der Intensitäten lassen sich durch eine mangelhafte Pulverqualität erklären. Da keine hochaufgelöste Strukturanalyse angestrebt wird, reicht eine Pulverherstellung mit Pinzette und Cutter allerdings

²Der Zusammenhang zwischen Q und dem Streuwinkel θ ist wohlbekannt [38].

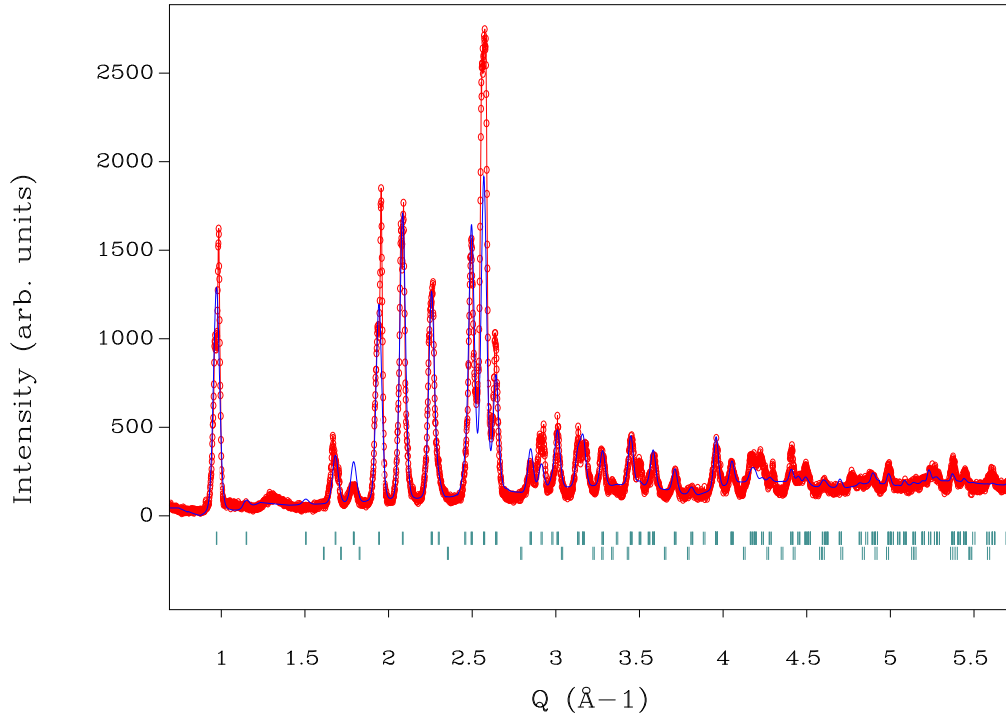


Abbildung 4.5: Streuintensität als Funktion des reziproken Gittervektors Q . Vergleich der gemessenen Streuintensität (rot) mit dem theoretischen Strukturfaktor einer reinen Eis II-Probe (blau). Die Striche deuten die Lage der Peaks von Eis II (oben) und Eis I_h bzw. I_c (unten) an. Die Probe wurde am 23.10.06 bei $T = 220$ K hergestellt, das Diffraktogramm stammt vom 23.01.07. Aus Ref. [73]

aus.³ Bei der Anpassung ergaben sich keine Anzeichen von Eis I_h oder I_c , die Probe ist (laut FullProf) zu 100 % Eis II. Dies ist das Ergebnis sämtlicher im Zusammenhang mit dieser Arbeit hergestellten Eis II-Proben.

4.3 Kernspinresonanz

Die Kernspinresonanz stellt die zentrale experimentelle Methode dieser Arbeit dar. Dementsprechend wurde die zugrundeliegende Theorie – mit einem besonderen Fokus auf die hier durchgeführten Experimente – bereits in einem eigenständigen Kapitel (3) beschrieben. Ziel dieser Arbeit ist es, Informationen über die molekulare (Reorientierungs-) Dynamik in verschiedenen Eisphasen zu gewinnen. Dafür eignet sich die Deuteronen-NMR ganz hervorragend.

³Gemörsertes Pulver ist wesentlich schwieriger zu handhaben.

4.3.1 Das NMR-Spektrometer

Die Messungen wurden an einem der gruppeneigenen Einkanal-NMR-Spektrometer durchgeführt.⁴ Wesentliche apparative Komponenten, wie Probenkopf, Richtkoppler, NMR-Empfänger und Kabeltreiber, sind Eigenbauten der Arbeitsgruppe, auch die Software zum Messen (mittels „LabView“) und für die Datenauswertung („Fitsh“) ist selbst geschrieben. Sowohl die Steuerung von NMR-Experiment und Proben temperatur als auch die Aufzeichnung von Messsignal und Proben temperatur erfolgen durch einen Computer.

Der verwendete supraleitende „Oxford“-Magnet besitzt ein Feld von 7 T, entsprechend einer Deuteronenfrequenz von 46,7 MHz (mit $\gamma = 4,107 \cdot 10^7 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$). Ein 2 kW-Verstärker der Firma „American Microwave Technology“ ermöglicht 90°-Pulslängen von 2,0 bis 2,8 μs . Solch kurze Pulslängen sind zur Anregung des breiten Deuteronen-Pulverspektrums notwendig (vgl. Gl. 3.22).

Zur Temperierung der Probe wird ein speziell angefertigter Helium-Durchfluss-Kryostat mit Stickstoff betrieben. Der Konti-Kryostat und das zugehörige Regelungsgerät TIC 304-MA stammen von „CryoVac“. Zusätzlich wird die Proben temperatur mit einem Pt-1000 Widerstand kontrolliert, der ca. 3 mm von der Probe entfernt befestigt ist. Die Genauigkeit der Temperaturangabe beträgt 1 K.

Weitere Details zum Spektrometeraufbau sind in den Diplomarbeiten des Eisprojekts zu finden [73, 117]. Beim Einbau in den Kryostaten ist die Probe für kurze Zeit (max. 1–2 s) der Raumluft ausgesetzt und damit einer entsprechenden Wärmezufuhr. Ein Einfluss auf die Probenqualität bzw. ein dadurch initiiertes Phasenübergang wurde jedoch nicht beobachtet und erscheint aufgrund der Kürze der Zeit auch nicht wahrscheinlich.

4.3.2 NMR-Experimente

NMR-Experimente an Eis bei tiefen Temperaturen stellen eine große Herausforderung an das Spektrometer dar, da die langen Messzeiten durch die großen T_1 -Werte von bis zu mehreren Stunden eine sehr hohe instrumentelle Stabilität erfordern. Unser Aufbau besitzt über viele Tage hinweg eine Temperaturstabilität von $\pm 0,5$ K. Die Stabilität der Empfangsseite unseres Spektrometers (Kleinsignalverstärker – NMR-Empfänger – AD-Wandlerkarte) wird durch das Messen mit Versatz überprüft, d.h. Mischzeit bzw. Wartezeit werden nicht-sequentiell variiert.

Spin-Gitter-Relaxation

Die Spin-Gitter-Relaxation zeigt sich im Streben der z-Komponente der Probenmagnetisierung zum Gleichgewichtswert M_0 . Zur Untersuchung der zeitli-

⁴„Schering 1“, AG Fujara, Institut für Festkörperphysik, TU Darmstadt.

chen Veränderung der Magnetisierung stehen im Allgemeinen zwei Verfahren zur Verfügung, die *Inversion-Recovery*-Pulsfolge und die *Saturation-Recovery*-Pulsfolge. Bei Ersterer wird zu Beginn der Pulsfolge die Gleichgewichtsmagnetisierung benötigt, d.h. $M_z(t = 0) = M_0$. Zwischen zwei Einzel-Experimenten muss daher eine Zeit von ca. $5 \cdot T_1$ gewartet werden, um ein (nahezu) vollständiges Relaxieren der Probe zu ermöglichen.

Bei der *Saturation-Recovery*-Methode ist eine derartige Wartezeit nicht nötig. Wegen der langen T_1 -Zeiten der hier untersuchten Proben wurden daher alle T_1 -Messungen mit diesem Verfahren durchgeführt. Dabei werden mehrere 90° -Pulse in kurzen Abständen gesendet. Die Zeit zwischen den Pulsen sollte größer als die Zerfallszeit des *FID* und kleiner als T_1 sein, damit die Magnetisierung einerseits durch Dephasierung zerfällt und sich andererseits nicht durch Longitudinalrelaxation wieder neu aufbaut. Im Festkörper ist dies wegen der kurzen *FID* ($\ll 0,1$ ms im Eis) und der langen T_1 -Zeiten für gewöhnlich möglich. Für unsere Messungen verwenden wir unregelmäßige Abstände von 0,1 bis 1 ms zwischen den 9 Sättigungspulsen. Die Variabilität der Pulsabstände verhindert die Entstehung von Kohärenzen durch Rephasierung nach Art des *Solid Echo*.

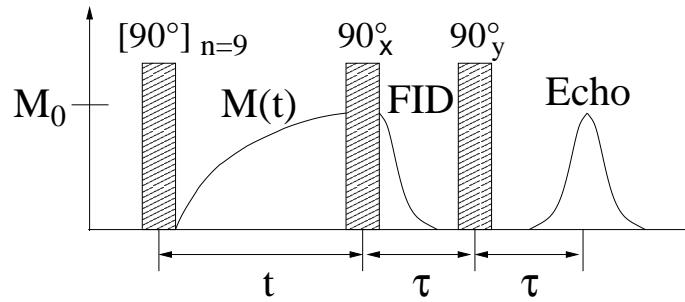


Abbildung 4.6: *Saturation Recovery*-Pulsfolge zur Ermittlung der T_1 -Zeit in deuteriertem Eis. Nach den 9 Sättigungspulsen strebt die Magnetisierung ihren Gleichgewichtswert M_0 an. Zur Messung der Amplitude $M(t)$ wird durch die letzten beiden Pulse ein *Solid Echo* erzeugt.

Nach der Sättigungspulsfolge baut sich die zuvor zerstörte Magnetisierung wieder auf. Zur Bestimmung der Relaxationskurve wird die Amplitude $M(t)$ in Abhängigkeit von der verstrichenen Wartezeit t gemessen (siehe Abb. 4.6). Da die z -Magnetisierung im Experiment nicht direkt zugänglich ist, muss sie durch einen 90° -Puls in die Transversalebene geklappt werden. Allerdings zerfällt hier die Magnetisierung im sogenannten *FID* (*Free Induction Decay*) sehr schnell, und der Anfangswert ist nicht messbar innerhalb der Totzeit. In dieser Zeitspanne nach einem Puls ist es der Spektrometerelektronik wegen der zuvor angelegten hohen Leistung nicht möglich, das schwache NMR-Signal störungsfrei zu übertragen. Darum wird nach der Zeit τ durch einen weiteren 90° -Puls die Magnetisierung zum Zeitpunkt 2τ refokussiert [41]. Die sich ergebende Pulsfolge $90^\circ_x - \tau - 90^\circ_y - \tau$

wird *Solid Echo* (Festkörper-Echo)-Sequenz genannt. Die Amplitude dieses Echos nimmt zwar im Vergleich zum FID-Anfangswert exponentiell mit T_2 ab, für nicht zu große τ ist die sich ergebende Verschlechterung des Signal-Rausch-Verhältnisses jedoch akzeptabel. Der Verlauf der ermittelten T_1 -Relaxationskurven wird bei konstantem τ selbstverständlich nicht beeinflusst. Zur Vermeidung der Totzeit von ca. 10 μs wird in unseren Experimenten meistens ein τ von 20 μs verwendet.

Bisher, und damit auch im Theorie-Kapitel 3, wurden die Hochfrequenzpulse immer idealisiert, d.h. einerseits wurden sie als infinitesimal kurz betrachtet (entsprechend einer Deltafunktion), so dass während eines Pulses keine Quadrupolwechselwirkung berücksichtigt werden muss. Andererseits sollten sie perfekt sein bezüglich ihrer Länge und Phase, entsprechend dem Drehwinkel und der Drehachse. Im Experiment kann dies natürlich nur näherungsweise erfüllt sein. Aufgrund der langen T_1 -Zeiten ist die experimentelle Zeitskala hier tatsächlich viel größer als die Pulslänge t_p . Phasen- und Längenfehler lassen sich im Allgemeinen durch Phasenzyklen ausgleichen [97]. In der hier verwendeten Pulsfolge wird dazu die Phase des letzten Pulses (des Solid Echos) um 180° gedreht: $90_y^\circ \rightarrow 90_{-y}^\circ$.

Nicht immer kann ein exponentielles Relaxationsverhalten beobachtet werden, hervorgerufen durch eine heterogene Verteilung der T_1 -Zeiten. Sämtliche T_1 -Messdaten dieser Arbeit wurden daher mit einem KWW-Ansatz [116] beschrieben (vgl. 3.2.1):

$$M(t) = M_0 - P \cdot \exp \left[- \left(\frac{t}{T_1} \right)^\beta \right] \quad (4.2)$$

Die Anpassung erfolgt mittels der freien Fit-Parameter M_0 , P , T_1 und β . Die mittlere Spin-Gitter-Relaxationszeit wird nach Gl. 3.55 bestimmt. Die Breite der T_1 -Zeitenverteilung wird durch die Abweichung des Streckungsparameters β von 1 wiedergegeben. Allerdings rührt im Fall von Deuteronen die T_1 -Relaxation von der Rotationsbewegung der O-D-Bindungen her und ist damit schwach orientierungsabhängig. In Relaxationskurven von Pulverproben erwartet man daher kleine Abweichungen vom exponentiellen Verlauf [110, 103] und β -Werte zwischen 0,9 und 1,0 sind nicht unbedingt auf dynamische Heterogenitäten zurück zu führen.

In diesem Zusammenhang soll auch darauf hingewiesen werden, dass die mittlere Spin-Gitter-Relaxationszeit $\langle T_1 \rangle$ nach Gl. 3.55 nicht immer die geeignete Größe zur Beschreibung der Relaxation darstellt. Dies ist in der Ungleichheit von $\langle T_1 \rangle$ und $\langle T_1^{-1} \rangle^{-1}$ begründet⁵ und wird durch die dynamischen Eigenschaften des betrachteten Systems bestimmt. Eindeutig ist dagegen die aus der Anfangssteigung der Relaxationsfunktion $\Phi(t) = \frac{M_0 - M(t)}{M_0}$ (vgl. Gl. 3.53) berechnete gemittelte Relaxationsrate [31]:

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial t} \Phi(t) = -\langle T_1^{-1} \rangle \quad (4.3)$$

⁵Allgemein gilt $\langle T_1^{-1} \rangle^{-1} \leq \langle T_1 \rangle$

Stimuliertes Spin-Echo

Zur Erzeugung des Stimulierten Echos werden mindestens 3 Pulse benötigt. Je nach verwendeter Sequenz ergibt sich als Amplitude der Real- oder der Imaginärteil der allgemeinen Form nach Gleichung 3.57. Letzteres, also eine sin-sin-Korrelationsfunktion, erhält man im sogenannten *Spin Alignment*-Experiment, bei dem die ersten beiden Pulse (von dreien) um 90° (bzw. 270°) phasenverschoben sind. Bei der hier benutzten Zeeman-Pulsfolge sind die ersten beiden Pulse nicht phasenverschoben (bzw. gegenphasig) und für die Echoamplitude gilt:

$$S(\tau, t_m) = S_0 \cdot \langle \cos(\omega_Q(0)\tau) \cdot \cos(\omega_Q(t_m)\tau) \rangle \quad (4.4)$$

Experimentelle Gründe können zu einer Ausweitung der 3-Puls-Sequenz führen. Dort stellt die bereits erwähnte Totzeit eine untere Grenze für die Wahl von τ dar. Ein zusätzlicher Puls erzeugt – ähnlich wie beim T_1 -Experiment beschrieben – ein Solid Echo im Abstand $\tau + \Delta_b$. (Allerdings entsteht hier noch ein zweites Echo, vgl. Abb. 4.7). Zur τ -abhängigen Untersuchung der Geometrie von Bewegungsprozessen werden Evolutionszeiten von $\tau \rightarrow 0$ angestrebt. Dazu muss auch der erste Puls durch eine Solid Echo-Pulsfolge ersetzt werden. In unseren Experimenten wird zur Signalmaximierung die Länge aller 5 Pulse so gewählt, dass sie 90° entspricht. Die resultierende cos-cos-5-Pulssequenz ist in Abbildung 4.7 dargestellt.

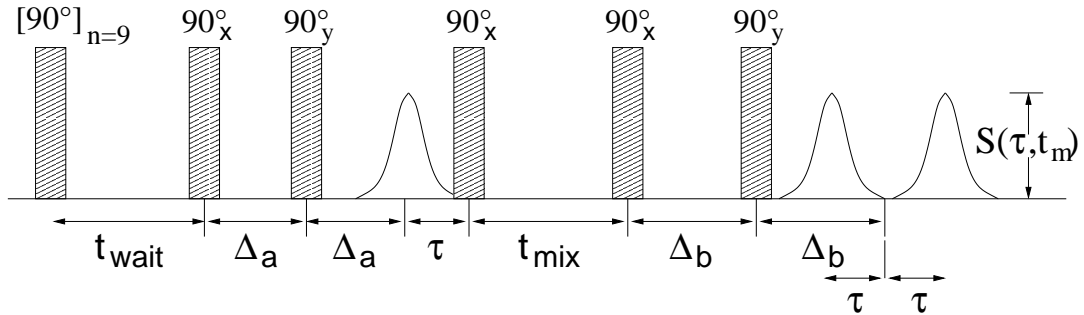


Abbildung 4.7: cos-cos-5-Pulsfolge inklusive der vorgeschalteten Sättigungssequenz zur Einstellung einer wohldefinierten z-Magnetisierung nach der Wartezeit t_w . Der erste und der dritte Puls des klassischen Experiments sind zu einer *Solid Echo*-Sequenz mit Pulsabstand Δ_a bzw. Δ_b erweitert. Dadurch entstehen zwei Echos, von denen das zweite aufgenommen wird.

Das Stimulierten Echo-Experiment dient der Beobachtung von molekularer Dynamik während der Mischzeit t_m . Dazu muss die Bedingung $t_m \gg \tau$ erfüllt sein. Dennoch kann bei der 4- oder 5-Pulsfolge unerwünschte Magnetisierung entstehen, durch sogenannte Einzel- und Doppel-Quanten-Kohärenzen und durch Spin-Gitter-Relaxation. Deren Beitrag zur Echoamplitude kann – ge-

nau wie der Einfluss nicht-perfekter Pulse⁶ – mit Hilfe von Phasenzyklen beseitigt werden [100, 97]. Desweiteren gilt dies für instrumentell bedingte Artefakte.⁷ Zur Berücksichtigung aller eventuellen Störungen ergibt sich bei 5 Pulsen ein maximal 512-facher Zyklus. In unseren Experimenten wurde aus Zeitgründen nur die mindestens erforderliche Anzahl an Pulsen und Zyklen benutzt, im Extremfall ergab sich eine 32-fache 5-Pulssequenz. Näheres zu den verwendeten Phasenzyklen und zur Berechnung der sich damit ergebenden 4-Puls-Echoamplitude nach Gl. 4.4 ist im Anhang der Diplomarbeit von Florian Löw zu finden [73].

Die zu Beginn der Stimulierten Echo-Pulsfolge erforderliche wohldefinierte z-Magnetisierung wird in unseren Experimenten – wie bei den T_1 -Messungen – durch eine Sättigungspulsfolge mit anschließender Wartezeit t_w eingestellt (siehe Abb. 4.7). Im klassischen 3-Puls-Experiment erzeugt der erste Puls dann Transversalmagnetisierung, die sich in der Evolutionszeit quadrupolfrequenzabhängig entwickelt. Mit dem zweiten Puls wird dieser Zustand in z-Richtung gespeichert. Molekulare Dynamik während der Mischzeit beeinflusst jedoch die Frequenz der einzelnen Spins, diese Änderung ist im durch den dritten Puls erzeugten Echo erkennbar. Bisher blieb unberücksichtigt, dass Transversal- und Longitudinal-Magnetisierung der Relaxation unterliegen, Gleichung 3.59 zur Beschreibung der Abfallkurve muss daher erweitert werden:

$$S(\tau, t_m) = \left[(1 - S_\infty) e^{-\left(\frac{t_m}{\tau_c}\right)^{\beta_{\tau_c}}} + S_\infty \right] e^{-\left(\frac{t_m}{T_1}\right)^{\beta_{T_1}}} e^{-\left(\frac{2\tau}{T_2}\right)} \quad (4.5)$$

Damit ergibt sich beim Stimulierten Echo eine – im Festkörper große (vgl. Abschnitt 3.1.2) – beobachtbare Zeitskala der Reorientierungsdynamik von $T_2 < \tau_c < T_1$. Für das 4- bzw. 5-Puls-Experiment sind weitere T_2 -Terme zu ergänzen. Die Beiträge durch Spin-Spin-Relaxation müssen bei der Auswertung der Messungen nicht berücksichtigt werden, allerdings führen sie zu einer Verschlechterung des Signal-Rausch-Verhältnisses. Die Auswirkungen der Spin-Gitter-Relaxation sind dagegen zu beachten. Insbesondere gilt dies beim Betrachten der t_m -Abhängigkeit der Echoamplitude (siehe Gl. 4.5), falls τ_c und T_1 nicht um mehrere Größenordnungen getrennt sind. Im Fall von langen T_1 -Zeiten – wie bei uns – wird zudem häufig die Wartezeit nach der Sättigung möglichst kurz gewählt, so dass die Gleichgewichtsmagnetisierung noch nicht erreicht ist. Gibt es eine Verteilung von T_1 -Zeiten in der Probe, so werden auf diese Weise die schnellen Anteile bevorzugt, d.h. die Spins mit kurzem T_1 tragen vermehrt zum Signal bei. Der Spin-Gitter-Anteil am Abfall der Magnetisierungskurve, $\Phi(t_m) = \exp[-(\frac{t_m}{T_1})^{\beta_{T_1}}]$, muss zur Berücksichtigung der T_1 -Wichtung umgeschrieben werden [34]:

$$\Phi^*(t_w, t_m) = \Phi(t_m) - \Phi(t_w + t_m) \quad (4.6)$$

⁶Bei Verwendung eines geeigneten Phasenzykus ist die Länge des 1., 3. und 4. Pulses nicht entscheidend für das Zustandekommen der Korrelationsfunktion. Wegen der *Solid Echo*-Wirkung muss für den 2. und 5. Puls jedoch immer möglichst exakt eine Länge von 90° gelten.

⁷Die *CYCLOPS*-Sequenz beseitigt Quadratur-Fehler

Die Relaxationsfunktion $\Phi(t)$ wird, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, durch ein unabhängiges *Saturation-Recovery*-Experiment bestimmt. Die Fitfunktion der Stimulierten Echo-Abfallkurve lautet demnach

$$S(\tau, t_m) = P_1 + \left[(P_2 - P_3) e^{-\left(\frac{t_m}{\tau_c}\right)^{\beta_{\tau_c}}} + P_3 \right] \Phi^*(t_w, t_m), \quad (4.7)$$

mit den Parametern P_1, P_2, P_3, τ_c und β_{τ_c} . Die mittlere Korrelationszeit $\langle \tau_c \rangle$ kann in der Art von Gleichung 3.55 ermittelt werden.

Der gemessene Offset in unseren Experimenten ist immer sehr gering, d.h. $P_1 \ll P_2, P_3$. Für den Endzustand gilt somit näherungsweise (vgl. 3.60):

$$S_\infty(\tau) = \frac{P_3}{P_2} \quad (4.8)$$

Die Bestimmung der τ -Abhängigkeit des Endzustandes durch Messung der viel Zeit benötigten ganzen Abfallkurve ist nicht praktikabel. Eine Alternative wäre die Berechnung anhand zweier Messwerte bei $t_m \ll \tau_c$ und $\tau_c \ll t_m \ll T_1$. Letzterer dient dann als Plateauwert (wie P_3) und ersterer als Anfangswert zur Normierung (wie P_2). Dies ist in unserem Fall jedoch auch nicht möglich, da der τ_c - und der T_1 -Abfall nicht deutlich getrennt sind und daher kein Plateauwert messbar ist, weil die Magnetisierung durch Spin-Gitter-Relaxation bereits auf Null abgefallen ist.

Stattdessen wurden im Eis II sogenannte Zwischenzustände untersucht,

$$S_{t_m}(\tau) = \frac{S(\tau, t_m)}{S(\tau, 10\text{ms}) \cdot \Phi^*(t_w, t_m)}, \quad (4.9)$$

mit $t_m \approx \tau_c < T_1$. Durch Vergleich mit Ergebnissen aus Computer Simulationen können so Bewegungsmechanismen bestimmt werden. Die (τ -abhängige) Echohöhe bei einer Mischzeit von $t_m = 10$ ms zeigt keine Anzeichen eines Korrelationsverlusts und wird daher zur Normierung verwendet, d.h. sie repräsentiert den Ausgangszustand (vgl. Abb. 6.5). Die Quermessungen $S(\tau, t_m)$ bei festen Mischzeiten im Bereich der Korrelationszeit werden durch Spin-Gitter Relaxation beeinflusst, die sich ergebende Reduktion der Echoamplitude wird jedoch durch Division mit der Filterfunktion $\Phi^*(t_w, t_m)$ herausgerechnet (vgl. 4.6 und 4.7). Zur Messung bei kleinen τ -Werten bis 15 μs wird die bereits erwähnte 5-Pulssequenz verwendet, bei größeren τ -Werten die 3-Pulsfolge. Die in Abschnitt 6.2 diskutierten Abfallkurven mit $\tau = 8\mu\text{s}$ wurden dagegen mit der 4-Pulsfolge ermittelt.

Kapitel 5

Messungen an amorphen Hochdruckeisphasen

In der Literatur findet man keine einheitliche Vorstellung zum Verständnis der Transformationen zwischen den einzelnen amorphen Eisen LDA, HDA und VHDA. Nur der Einfluss der Kinetik auf alle diese Übergänge steht außer Frage [61, 46]. Selbst die am besten untersuchte Umwandlung von HDA in LDA bei Raumdruck wird von einigen Experten als Phasenübergang 1. Ordnung angesehen [21, 61], während andere Autoren einen deutlich komplizierteren Ablauf beschreiben [112, 39, 111].

Die Erkenntnisse der Fachwelt zum Übergang von VHDA nach LDA bei Raumdruck sind ebenfalls komplex. Insbesondere die Beobachtung eines Zwischenzustandes, der mit HDA in seinen Eigenschaften bzgl. Struktur und molekularer Vibrationen perfekt übereinstimmt, ist bemerkenswert (vergleiche Abb. 2.7) [63, 64]. Ich war an einem Teil der diesen Studien zugrunde liegenden Neutronenstreuexperimenten beteiligt. In diesem Kapitel sollen nun meine ^2H -NMR Spin-Gitter-Relaxationsdaten von LDA, HDA und VHDA vorgestellt und diskutiert werden, mit einem Fokus auf die Übergänge von HDA und VHDA nach LDA bei Raumdruck [98].

5.1 Charakterisierung mit Hilfe von T_1 -Relaxationsmessungen

Die Verwendung von Spin-Gitter-Relaxationszeiten zur Charakterisierung der amorphen Eisformen wurde bereits 1992 durch Ripmeester *et al.* vorgeschlagen [93]. Abbildung 5.1 zeigt über einen weiten Temperaturbereich $\langle T_1 \rangle$ -Daten von HDA, LDA und kristallinem Eis I_c , gemessen unter Raumdruck. Die schattierten Bänder sollen die verschiedenen Wertebereiche betonen, sie werden als Orientierungshilfe auch in nachfolgenden Abbildungen verwendet. Wie in 2.3 beschrieben wurde das HDA durch Drücken von Eis I_h bei 77 K hergestellt und das

LDA durch isobares Erwärmen von HDA inklusive eines mehrstündigen „Temperns“ bei 125 K. Eis I_c wurde erhalten aus LDA-Proben bei Temperaturen über $T \approx 145$ K. Die Relaxationsmessungen wurden mit der *Saturation-Recovery*-Methode durchgeführt (siehe Abschnitt 4.3.2), die sich ergebenden Kurven mit einer KWW-Funktion gefittet (vgl. Gl. 4.2). Dabei dienen T_1 und β als Fitparameter. Die Mehrzahl der dargestellten Daten wurde im Rahmen von Diplomarbeiten durch Ali Kenanoglu und Katrin Winkel ermittelt [50, 117].

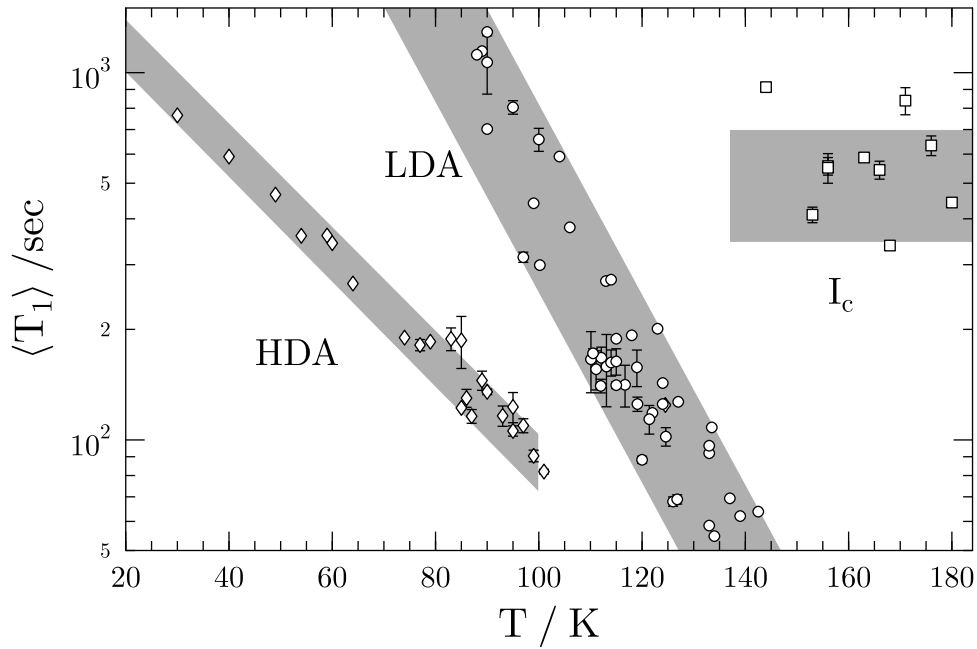


Abbildung 5.1: Gemittelte ^2H -Spin-Gitter Relaxationszeiten $\langle T_1 \rangle$ von HDA (\diamond), LDA (\circ), und Eis I_c (\square) als Funktion der Temperatur. Die schattierten Regionen sollen die unterschiedlichen Wertebereiche der verschiedenen Eisphasen verdeutlichen. Ein wesentlicher Teil der Daten wurde von A. Kenanoglu und K. Winkel gemessen.

Wie in Abbildung 5.1 zu sehen, unterscheiden sich die drei Eise deutlich hinsichtlich ihrer Spin-Gitter Relaxationsdaten, obwohl es eine Streuung der Datenpunkte gibt, die von der Verwendung verschiedener Probenserien herrührt. Im Fall von HDA und LDA kann diese Variabilität erklärt werden durch die Abhängigkeit der Eigenschaften amorpher Zustände von der Probengeschichte (s. 2.3.4). Die starke probenabhängige Streuung der $\langle T_1 \rangle$ -Werte des kristallinen Eises I_c , in der Größenordnung der $\langle T_1 \rangle$ -Werte selbst, ist dagegen ein Hinweis auf strukturell unsaubere Proben. Darauf deuten auch die kleinen Werte des Streckungsparameters in den KWW-Fits von $\beta \approx 0,6$ hin (vergleiche Abb. 5.2). Solch niedrige β -Werte werden durch breite T_1 -Verteilungen hervorgerufen, die in reinen Kristallen nicht zu erwarten sind. Desweiteren liegen die $\langle T_1 \rangle$ -Werte von I_c

auf logarithmischer Skala zwischen den extrapolierten Werten von LDA und I_h . Eine Kontamination von I_c mit signifikanten Anteilen an nicht-transformiertem LDA erscheint daher plausibel [20]. Für HDA und LDA bleibt noch zu ergänzen, dass die Relaxationszeiten beider Eise im zugänglichen Temperaturbereich kein Arrhenius-Verhalten aufweisen.

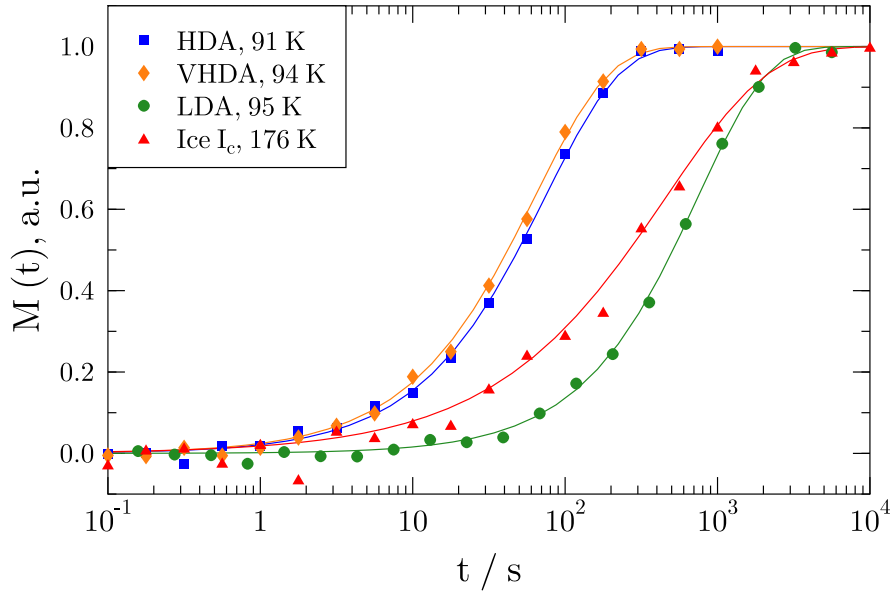


Abbildung 5.2: Normierte Relaxationskurven der Eisphasen VHDA, HDA, LDA und Eis I_c bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Symbole repräsentieren gemessene Werte und die Linien zeigen die besten Fits mit gestreckt-exponentiellen Funktionen. Die Fit-Parameter ergeben sich zu $T_1 = 74,4$ s und $\beta = 0,89$ für HDA, $T_1 = 63,6$ s und $\beta = 0,89$ für VHDA, $T_1 = 748$ s und $\beta = 0,96$ für LDA, und $T_1 = 464$ s und $\beta = 0,65$ für Eis I_c .

Im Gegensatz zu Eis I_c besitzen alle amorphen Formen des Wassers in unseren Messungen einen exponentiellen Streckparameter nahe 1 (siehe Abb. 5.2). Diese Erkenntnis ist konsistent mit ^1H -Spin-Gitter-Relaxationsuntersuchungen von HDA und LDA [93]. Ein derartiger monoexponentieller Verlauf von ^2H - T_1 -Magnetisierungskurven wurde in molekularen Gläsern noch nie beobachtet.¹ Zudem unterscheiden sich die akustischen Phononen in den amorphen Eisen deutlich von denen, die man üblicherweise in Gläsern findet [104, 62]. Eine Einordnung der amorphen Eisphasen als strukturelle Gläser erscheint somit fraglich.

In Abbildung 5.3 sind Spin-Gitter-Relaxationsdaten von HDA und VHDA dargestellt. Für beide Eisphasen werden von mehreren Proben Messreihen gezeigt, in denen schrittweise die Temperatur erhöht und $\langle T_1 \rangle$ bestimmt wird, ohne jedoch

¹Allerdings könnte Spindiffusion zu den monoexponentiellen Relaxationsverläufen führen (vgl. Abschnitt 6.4 u. [44]). Dies stellt hier jedoch reine Spekulation dar.

die Transformationstemperatur nach LDA zu erreichen (Erwartungsgemäß werden die $\langle T_1 \rangle$ -Zeiten einer einzelnen Messreihe mit steigender Temperatur kürzer). Diese Zusammenstellung von Daten zeigt eine repräsentative Auswahl an Ergebnissen, die einerseits die große Bandbreite an $\langle T_1 \rangle$ -Werten eines Hochdruckamorphs aufgrund unterschiedlicher Probengeschichte verdeutlicht (Die meisten Proben z.B. des HDA sind jedoch im zentralen, grau unterlegten Wertebereich zu finden). Andererseits sind die typischen $\langle T_1 \rangle$ -Zeiten des VHDA deutlich kürzer als diejenigen des HDA. Die Variabilität der dynamischen Eigenschaften verschiedener Proben sowohl von HDA als auch von VHDA stimmt überein mit Erkenntnissen aus Computer-Simulationen, die für beide Eisformen kontinuierliche Dichteverteilungen zeigen [36]. Eingehende strukturelle Untersuchungen zur Charakterisierung der Proben waren uns zum fraglichen Zeitpunkt leider nicht möglich, aus gemeinsamen Neutronenstreuexperimenten mit Marek Koza ist mir jedoch bekannt, dass zumindest die Qualität unserer VHDA-Proben unterschiedlich gut ist.

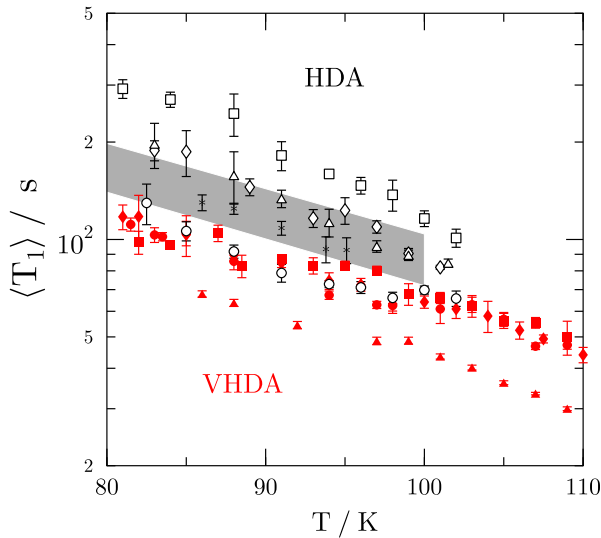


Abbildung 5.3: Vergleich von HDA-(offene Symbole) und VHDA-(rote Symbole) $\langle T_1 \rangle$ -Daten. Für beide Eisphasen ist eine repräsentative Auswahl an Messreihen von mehreren Proben dargestellt, gekennzeichnet durch verschiedene Symbole. Der zentrale Wertebereich von HDA ist – identisch zu Abb. 5.1 – grau unterlegt.

5.2 Der Übergang von HDA und VHDA nach LDA

In Abbildung 5.4 wird die Umwandlung einer HDA-Probe in LDA bei Raumdruck gezeigt. Ausgehend von einer Temperatur von 80 K wurde die Probe schrittweise aufgewärmt bis auf 125 K, begleitet von T_1 -Relaxationsmessungen. Anschließend wurden noch drei $\langle T_1 \rangle$ -Werte zwischen 90 und 100 K bestimmt, die die Probe als LDA ausweisen. Die Transformation, die bei 105 K einsetzt und bei 115 K beendet ist, ist durch die deutliche Zunahme der $\langle T_1 \rangle$ -Zeiten gekennzeichnet. Die

Temperaturschritte von $\approx 2 \text{ K} / 2 \text{ h}$ ergeben eine deutlich kleinere Heizrate als man sie von kalorimetrischen Experimenten gewohnt ist ($\approx 10 \text{ K/h}$). Dementsprechend findet der Übergang im Vergleich zur Kalorimetrie bei um 4 K tieferen Temperaturen statt [42]. Im Folgenden werden daher aus Konsistenzgründen nur noch die NMR-Übergangstemperaturen miteinander verglichen.

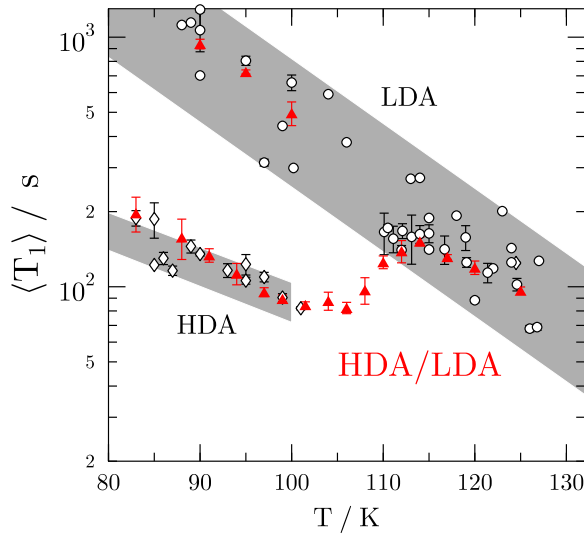


Abbildung 5.4: Ausschnitt aus Abbildung 5.1. Zusätzlich ist die Transformation einer HDA-Probe nach LDA dargestellt (\blacktriangle), die zugehörigen $\langle T_1 \rangle$ -Werte wurden in aufeinander folgenden Messungen bei schrittweiser Temperaturerhöhung ($\approx 1 \text{ K/h}$) bis 125 K ermittelt. Anschließend wurden noch drei Datenpunkte zwischen 90 und 100 K bestimmt.

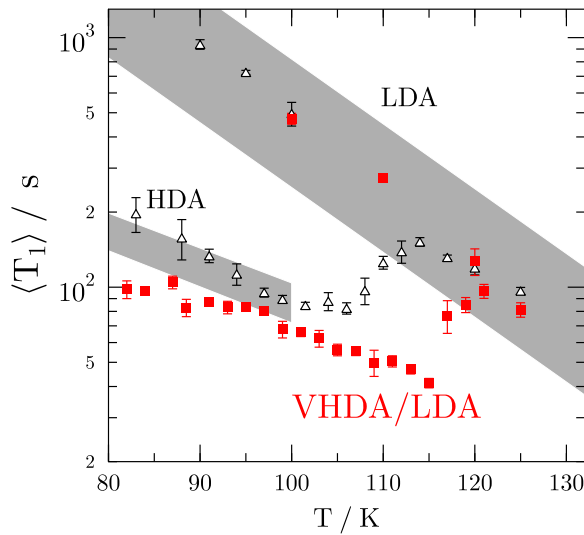


Abbildung 5.5: Transformation einer VHDA-Probe nach LDA (\blacksquare), die zugehörigen $\langle T_1 \rangle$ -Werte wurden in aufeinander folgenden Messungen bei schrittweiser Temperaturänderung ermittelt. Zum Vergleich zeigen die offenen Dreiecke den T_1 -Verlauf bei der Umwandlung einer HDA-Probe zu LDA (siehe Abb. 5.4).

Abbildung 5.5 zeigt die Transformation einer VHDA-Probe nach LDA, die zugehörigen $\langle T_1 \rangle$ -Werte wurden wie beim HDA schrittweise in aufeinander folgenden Messungen ermittelt. Die Heizrate beträgt ebenfalls $\approx 1 \text{ K/h}$. Bis 115 K

nehmen die $\langle T_1 \rangle$ -Werte nahezu kontinuierlich ab, es gibt kein Anzeichen für das Einsetzen einer Umwandlung des VHDA. Dann vollzieht sich der Übergang jedoch in wenigen Temperaturschritten und ist bei 120 K beendet. Er findet damit auf wesentlich kürzeren Zeitskalen statt als die HDA/LDA-Transformation, und bei mindestens 10 K höheren Temperaturen. Eine dermaßen höhere Übergangstemperatur wurde auch in der Literatur beschrieben [81, 84, 22].²

Eine zweite VHDA-Probe wurde einem zyklischen Temperaturverlauf ausgesetzt, bei dem während des zweimaligen schrittweisen Aufheizens T_1 -Messungen statt fanden. Die blauen Quadrate in Abbildung 5.6 wurden beim ersten Aufheizen der frisch präparierten Probe bis auf 115 K ermittelt, sie geben keinen Hinweis auf eine Transformation des VHDA. Nach dem schnellen Abkühlen auf 88 K erweist sich das $\langle T_1 \rangle$ als nahezu doppelt so lang wie zuvor bei dieser Temperatur, es reicht an die Werte von HDA heran. Die Probe wurde durch das Aufwärmen getempert und befindet sich demzufolge in einem relaxierten Zustand (vgl. 2.3.4), den ich mit HDA' bezeichne.

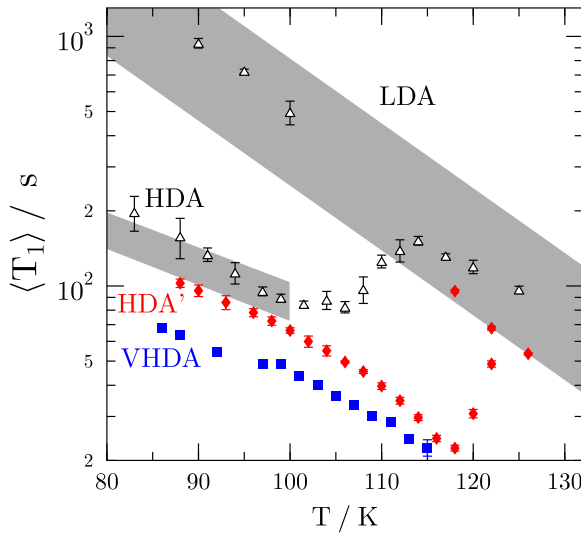


Abbildung 5.6: $\langle T_1 \rangle$ -Verlauf einer VHDA-Probe unter zyklischer Temperaturveränderung. Während des ersten Heizvorgangs wird die Probe von 77 K auf 115 K erwärmt (■), ohne Anzeichen einer Transformation. Nach dem Abkühlen auf 88 K nähert sich das $\langle T_1 \rangle$ der getemperten Probe dem von HDA, daher die Bezeichnung dieses Zustands mit HDA'. Ein zweiter Heizvorgang (◆), bei dem schließlich 126 K erreicht werden, transformiert das HDA' zu LDA. Anschließend wird ein weiterer Datenpunkt bei 118 K aufgenommen.

Während des zweiten Heizvorgangs nähern sich die $\langle T_1 \rangle$ -Werte der Probe bei Temperaturen über 110 K denen des ersten Aufheizens. Das zweite Tempern beeinflusst demnach die $\langle T_1 \rangle$ -Werte nur noch wenig, der Zustand der Probe scheint bereits nach dem ersten Durchgang (nahezu) vollständig relaxiert zu sein. Dieser zweite Aufheizvorgang endet – im Unterschied zum ersten – jedoch nicht bei 115 K. Die weitere Temperaturerhöhung führt zur Transformation der Probe zwischen 118 und 122 K, zu erkennen am starken Anstieg der $\langle T_1 \rangle$ -Zeiten

²Mishima verwendet die Bezeichnung HDA auch für unter hohem Druck erwärmte Proben.

(man beachte die zwei nacheinander gemessenen Werte bei 122 K, Abb. 5.6). Die Umwandlungstemperatur entspricht damit der des unrelaxierten VHDA (vgl. Abb. 5.5) und ist deutlich höher als die des HDAs.

Diskussion

Der deutliche Anstieg der Relaxationszeiten sowohl im HDA/LDA- als auch im HDA'/LDA-Übergang deutet auf eine sprunghafte Änderung der dynamischen Eigenschaften der Probe hin, und damit auf einen Phasenübergang erster Ordnung. Diese Transformationen unterscheiden sich signifikant von der langsamen und kontinuierlichen Umwandlung von VHDA nach HDA'. Ähnliche Beobachtungen, allerdings bei isothermer Dekompression von VHDA ($T = 140$ K), wurden kürzlich von Winkel *et al.* beschrieben: Der VHDA/HDA-Übergang findet kontinuierlich statt, die folgende HDA/LDA-Transformation scheint diskontinuierlich zu sein, einem Phasenübergang erster Ordnung entsprechend [118].

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen eine Annäherung der dynamischen Prozesse im VHDA, die der ^2H -Spin-Gitter-Relaxation zugrunde liegen, an diejenigen des HDA bei isobarer Temperaturerhöhung. Aus vergleichbaren Neutronenstreuexperimenten ist bekannt, dass sich der Statische Strukturfaktor von VHDA bei Erwärmung langsam in den von HDA umwandelt, bzw. ihm bei Temperaturen deutlich über der kinetischen Stabilitätsgrenze von HDA ($\Delta T \approx 10$ K) vollständig gleicht. Auch die molekularen Vibrationen sind dann nicht unterscheidbar [63, 64]. Die Ergebnisse aus Neutronenstreuung und NMR-Relaxometrie sind also vollkommen konsistent: HDA' ist ein Zustand mit der Struktur von HDA, der Phonondispersion von HDA und dem ^2H - T_1 von HDA. Energetisch unterscheiden sich HDA' und HDA jedoch, wie die unterschiedliche Transformations-Kinetik zeigt. Außerdem entsteht HDA' durch Tempern von VHDA bei Raumdruck, während VHDA bei hohen Drücken von $p \approx 1$ GPa relaxiertes HDA darstellt.

Die Herstellung von HDA' durch Tempern von frisch produzierten VHDA-Proben war in meinen Experimenten reproduzierbar. In Abhängigkeit von der Probengeschichte ergaben sich jedoch quantitative Auswirkungen auf die ermittelten T_1 -Werte:

(1) Die in Abbildung 5.6 gezeigten Daten wurden nur an einem Teil der VHDA-Charge – unmittelbar nach der Herstellung – gemessen, ein zweiter Teil dagegen wurde für 12 Monate in flüssigem Stickstoff aufbewahrt und anschließend vermessen. Abbildung 5.7 zeigt den $\langle T_1 \rangle$ -Verlauf dieser Probe bei einmaligem Aufheizen inklusive des Übergangs nach LDA. Zusätzlich ist zum Vergleich der erste Durchgang der frisch präparierten Probe von Abbildung 5.6 dargestellt. Offensichtlich hat die lange Lagerung bei 77 K einen ähnlichen Einfluss auf die Eigenschaften der Probe wie das Tempern bei Temperaturen von über 110 K. VHDA ist metastabil und wandelt sich sogar bei 77 K – langsam – in HDA'.

(2) Eine andere frisch produzierte VHDA-Probe wurde einem ähnlichen Tem-

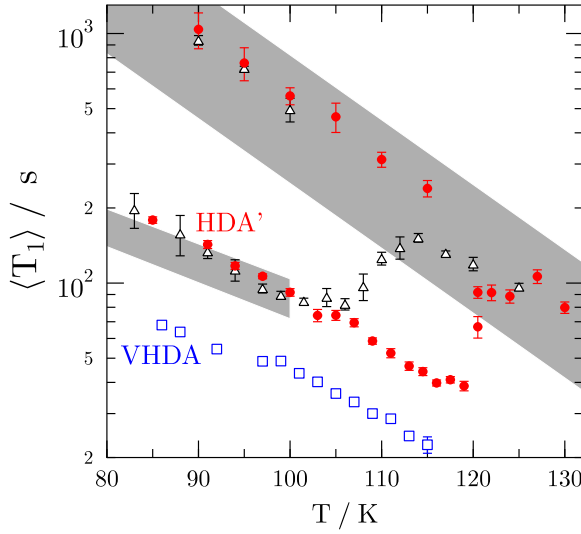


Abbildung 5.7: Vergleich des $\langle T_1 \rangle$ -Verlaufs beim erstmaligen Aufwärmen zweier VHDA-Proben, die aus einer Präparations-Charge stammen. Eine Probe wurde, wie in Abb. 5.6 gezeigt, unmittelbar nach der Herstellung vermessen (\square), der andere Teil wurde 12 Monate lang in flüssigem Stickstoff aufbewahrt (\blacklozenge). Offensichtlich wandelt sich VHDA sogar bei 77K – langsam – in HDA'.

peraturzyklus wie bereits im Detail beschrieben ausgesetzt (siehe Abb. 5.8). Der sich ergebende $\langle T_1 \rangle$ -Verlauf beim zweimaligen Aufheizen gleicht qualitativ dem in Abbildung 5.6 gezeigten. Die Relaxationszeit bei 81 K verdoppelt sich durch das Tempern bei 113 K, und über 110 K nähern sich die Werte des zweiten Durchgangs wiederum denen des ersten. Außerdem liegt der Übergang nach LDA bei etwa 117 K. Im Vergleich zur in Abbildung 5.6 dargestellten Probe sind die absoluten $\langle T_1 \rangle$ -Werte jedoch zu deutlich größeren Werten verschoben, diese Veränderung ist in der gleichen Größenordnung wie der Effekt des Temperns. Diese Variabilität der dynamischen Eigenschaften verschiedener Proben ist (wie bereits in den Abschnitten 2.3.4 und 5.1 diskutiert) der unterschiedlichen Vorgeschichte geschuldet.

Die bisher diskutierten NMR-Messungen könnten eine Schlussfolgerung nahe legen, nach der HDA' eine Mischung der fundamentalen Eisformen VHDA und LDA darstellt, erhalten als Zwischenzustand einer unvollendeten VHDA/LDA-Transformation. Eine Entsprechung findet dies in der Ansicht, wonach HDA ein kinetisch „eingefrorener“, höchst metastabiler Zwischenzustand in der Herstellung von VHDA aus Eis I_h bei hohen Drücken ist (siehe 2.3.4) [54, 35]. Die Interpretation als Mischzustand stimmt auch überein mit Erkenntnissen aus der Kleinwinkel-Neutronenstreuung, wonach HDA und HDA' im Unterschied zu LDA und VHDA räumliche Heterogenitäten aufweisen [63, 64, 65].

Die Hypothese, dass HDA' eine Mischung von VHDA und LDA konstituiert, kann anhand meiner Messdaten überprüft werden. Analog zu ähnlichen Überlegungen zum HDA/LDA-Übergang [112, 61, 111] nehme ich an, dass es sich bei der Transformation um einen Phasenübergang erster Ordnung handelt, mit einer Koexistenz von VHDA und LDA im Übergangsbereich zwischen 113 und 122 K. Damit lassen sich die Magnetisierungsverläufe als Superposition der

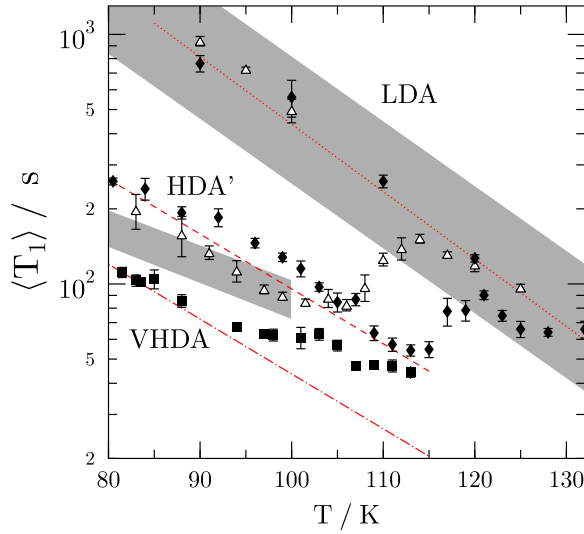


Abbildung 5.8: Der $\langle T_1 \rangle$ -Verlauf einer weiteren VHDA-Probe demonstriert die Variabilität der dynamischen Eigenschaften infolge des Herstellungsprozesses. Diese Probe zeigt das gleiche qualitative Verhalten wie in Abb. 5.6, die Werte sind jedoch zu längeren Zeiten verschoben – beinahe um den Faktor 2. Die geraden Linien deuten die interpolierte Temperaturabhängigkeit von frischem VHDA (gestrichpunktet), von HDA' (gestrichelt) und von LDA (gepunktet) an, die für die bimodalen Fits in Abb. 5.9 verwendet wurden.

Relaxationskurven der beiden Eise beschreiben:

$$M(t) = M_\infty \cdot \left[1 - P_{VHDA} \cdot \exp \left[- \left(\frac{t}{T_1^{VHDA}} \right)^{\beta_{VHDA}} \right] - P_{LDA} \cdot \exp \left[- \left(\frac{t}{T_1^{LDA}} \right)^{\beta_{LDA}} \right] \right]. \quad (5.1)$$

P_{VHDA} und P_{LDA} sind hier die relativen Anteile der beiden Eise. $T_1^{LDA}(T)$ wurde durch einfache Interpolation der experimentellen Daten ermittelt (gepunktete Linie in Abb. 5.8). Die Bestimmung von T_1^{VHDA} gestaltete sich deutlich schwieriger: (i) im Übergangsbereich muss $T_1^{VHDA}(T)$ über den Bereich der experimentell zugänglichen Daten hinaus extrapoliert werden; (ii) wegen des bereits während des ersten Aufheizens sichtbar werdenden Einflusses des Temperns auf die T_1 -Zeiten müssen die Tieftemperatur-Daten der noch nicht relaxierten Probe extrapoliert werden (vgl. Quadrate in Abb. 5.8). Da der $\langle T_1 \rangle$ -Verlauf des zweiten Heizvorgangs keine weitere Relaxation andeutet, kann dafür die Temperaturabhängigkeit des $\langle T_1 \rangle$ von HDA' (gestrichelte Linie und Rauten in Abb. 5.8) genutzt werden, verschoben um einen Faktor von 0,4, um mit den $\langle T_1 \rangle$ -Werten des frischen VHDA bei 80 K überein zu stimmen (gestrichpunktet). Die Streckparameter β_{VHDA} und β_{LDA} lassen sich anhand der Messdaten als temperaturunabhängig betrachten, sie werden auf einen festen Wert von $\beta_{VHDA} = \beta_{LDA} = 0,9$ gesetzt. Unter diesen Annahmen und der Bedingung $P_{LDA} = 1 - P_{VHDA}$ können die Relaxationskurven mit Gleichung 5.1 gefittet werden. Dabei treten nur zwei freie Parameter auf, P_{VHDA} und die Gesamtamplitude M_∞ .

In Abbildung 5.9 sind Relaxationskurven, aufgenommen während des zweiten Aufheizvorgangs, dargestellt. Zusätzlich werden die entsprechenden einfachen

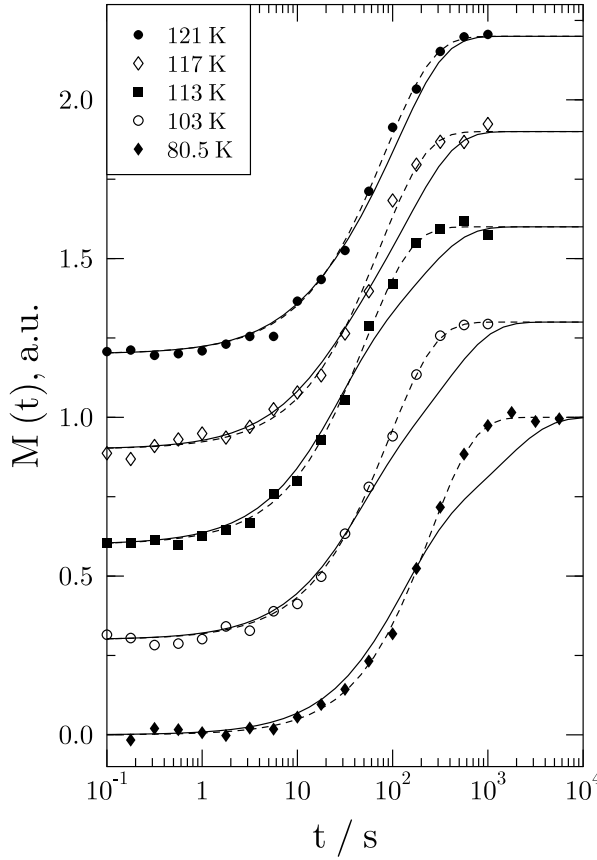


Abbildung 5.9: Normierte Relaxationskurven aufgenommen während der Umwandlung von VHDA über HDA' nach LDA. Dargestellt sind Daten für verschiedene Temperaturen des zweiten Aufheizvorgangs (siehe Abb. 5.8). Die Symbole repräsentieren gemessene Werte und die durchgezogenen Linien zeigen die besten bimodalen gestreckt-exponentiellen Fits nach Gl. 5.1. Die besten einfach-gestreckt exponentiellen Fits werden durch die gestrichelten Linien dargestellt. Zur besseren Darstellung sind die Kurven entlang der y-Achse verschoben.

gestreckt exponentiellen Fits gezeigt (gestrichelte Linien) und die besten bimodalen gestreckt-exponentiellen Fits nach Gl. 5.1 (durchgezogene Linien). Die Differenz zwischen den experimentellen Daten einerseits und den beiden Fitfunktionen andererseits wird in Abbildung 5.10 präsentiert, um die Güte der Fits zu verdeutlichen. Wie im Fall von reinen Eisphasen (vgl. Abb. 5.2) liefern die einfach-gestreckt exponentiellen Fits eine gute Beschreibung des Relaxationsverlaufs, mit Fitwerten des Streckparameters von $\beta = 0,90 \pm 0,03$. Dagegen ist die Übereinstimmung der bimodalen gestreckt-exponentiellen Fits mit den experimentellen Daten systematisch nicht zufriedenstellend.

Diese Analyse bietet demnach keine Anzeichen für eine Koexistenz von VHDA und LDA im Übergangsbereich. Nach Tse *et al.* [111] ist dies ein starkes Indiz dafür, dass es sich bei der VHDA/LDA-Transformation nicht um einen Phasenübergang erster Ordnung handelt. Desweiteren sprechen die Werte des Streckparameters β nahe 1 gegen die Möglichkeit, dass es sich bei HDA' und HDA um Mischungen verschiedener Hochdruck-Eisphasen handelt. Es muss jedoch erwähnt werden, dass in der Literatur bereits eine Koexistenz von VHDA und LDA im Übergang beobachtet wurde, durch Raman-Spektroskopie und In-

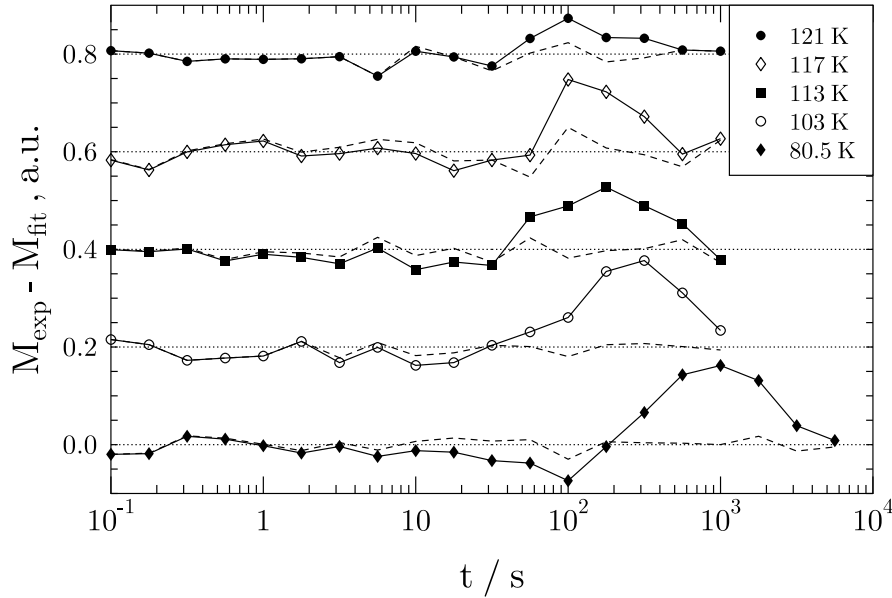


Abbildung 5.10: Vergleich der gemessenen Relaxationskurven des VHDA/LDA-Übergangs mit den bimodalen gestreckt-exponentiellen Fits nach Gl. 5.1 (durchgezogene Linien) und den einfach-gestreckt exponentiellen Fits (gestrichelte Linien) bei ausgesuchten Temperaturen (vgl. Abb. 5.9). Die Differenz zwischen den normierten Daten und den entsprechenden Fits ist als Funktion der Wartezeit aufgetragen, bei geeigneter Verschiebung entlang der y-Achse

augenscheinnahme [84].³

Fazit

Durch Aufheizen bei Raumdruck relaxiert VHDA in einen Zustand, der sich in seinen ^2H -Spin-Gitter-Relaxationszeiten nicht von denen des HDA unterscheidet. Diese hier mit HDA' bezeichnete Eisform erhält man allerdings bei Temperaturen, bei denen HDA bereits nicht mehr stabil ist gegenüber LDA. Darüber hinaus lässt sich sogar bei 77 K die Entstehung von HDA' aus VHDA beobachten, verursacht durch einen Alterungsprozess. Ausgehend von 77 K zeigt HDA' bei Erwärmung keine weiteren Anzeichen von Relaxation und wandelt sich schließlich um in LDA, bei einer 10 K höheren Temperatur als die des HDA/LDA-Übergangs. Diese Ergebnisse stimmen sehr gut überein mit Neutronenstreuexperimenten zu strukturellen und dynamischen Eigenschaften im amorphen Eis [63, 64]. Die Datenanalyse deutet außerdem darauf hin, dass es sich bei HDA' nicht einfach um eine inhomogene Mischung aus VHDA und LDA handelt, und die VHDA/LDA-Transformation demnach kein Phasenübergang erster Ordnung ist.

³Mishima verwendet die Bezeichnung HDA auch für unter hohem Druck erwärmte Proben.

Die experimentellen Daten führen zur verwirrenden Erkenntnis, dass einerseits HDA' in einem Temperaturbereich fortbesteht, in dem HDA kinetisch instabil ist, und andererseits die beiden Eise nicht zu unterscheiden sind anhand aller derzeit bekannten strukturellen und dynamischen Eigenschaften. Zudem relaxiert VHDA, erhalten durch Tempern von HDA bei hohem Druck, bei Raumdruck unter Wärmezufuhr zu HDA'. Aus der Literatur ist darüber hinaus auch die Existenz von HDA bei Temperaturen jenseits des HDA/HDA' \rightarrow LDA-Übergangs bekannt [72, 85], inklusive eines isothermen, reversiblen und kontinuierlichen Übergangs zwischen HDA und VHDA [118]. Durch die Gesamtheit dieser Befunde wird die Bedeutung der Kinetik für Transformationsexperimente hervorgehoben. Dies gilt es insbesondere dann zu beachten, wenn auf diesem Wege ein besseres Verständnis des nicht-trivialen Helmholtz-Potentials der amorphen Eise gewonnen werden soll.

Kapitel 6

Experimente an Eis II

Eis II ist als Forschungsobjekt bereits seit langem etabliert, es wurde 1900 durch Tammann erstmals hergestellt, zahlreiche Studien stammen aus den 60er Jahren. Im Vergleich zu den amorphen Eisen ist die Anzahl an Veröffentlichungen jedoch recht überschaubar. Die Struktur von Eis II ist wohlbekannt, auch wegen seiner Protonenordnung, und konnte mittlerweile ebenfalls unter Druck bestimmt werden. Es gibt kalorimetrische Untersuchungen und das Phononenspektrum wurde mit Hilfe von Neutronen- und Infrarotmessungen analysiert.¹ Über die Rotations- und Translationsdynamik im Eis II ist jedoch in der Literatur nichts bekannt, insbesondere wurden bisher keine Ergebnisse aus NMR-Messungen zu diesem Thema publiziert.

Die Deuteronen-NMR, insbesondere das Stimulierte Echo-Experiment, ist eine mächtige Methode zur Untersuchung von Bewegungsmechanismen. Im hexagonalen Eis konnte Burkhard Geil zwei unterschiedliche Prozesse identifizieren [33]. Der schnellere besteht aus tetraedrischen Reorientierungen und beruht auf Bjerrum-Defekten, der langsamere führt zu interstitiellem Transport ganzer Wassermoleküle. Da die lokale Anordnung im Eis II ebenfalls tetraedrisch ist, sind hier auch dementsprechende Reorientierungssprünge zu erwarten. Obwohl Eis II wesentlich dichter ist als Eis I_h, besitzt es eine relativ offene Struktur, sie bildet Kanäle aus (Abschnitt 2.2.1). Diese bieten eine hervorragende Möglichkeit für die Diffusion von Wassermolekülen, ähnlich wie im Eis I_h. Im Gegensatz zum dort beobachteten 7-Platz-Sprung ist im Eis II jedoch von 12-Platz-Sprüngen auszugehen, entsprechend der höheren Anzahl an unterscheidbaren Orientierungen in der elementaren Kristallzelle. Die Auswirkungen weiterer struktureller Unterschiede des Eis II zum hexagonalen Eis, wie z.B. die verschiedenen Molekültypen und die Protonenordnung, auf die beobachtbare Dynamik ist offen und selbstverständlich ebenfalls von hohem Interesse.

Neben den Stimulierten Echo-Experimenten wurden auch T_1 -Messungen durchgeführt. Falls die Spin-Gitter-Relaxation, wie im Eis I_h, durch Reorien-

¹Zu Literaturangaben siehe 2.2.1

tierungsdynamik bestimmt wird, lässt sich anhand der Temperaturabhängigkeit der T_1 -Zeit die erforderliche Aktivierungsenergie bestimmen.

6.1 T_1 -Messungen

Die Eis II-Proben wurden, wie in den Abschnitten 2.2.1 und 4.1 beschrieben, durch Kompression von hexagonalem Eis bei 220 K hergestellt und anschließend bei Flüssig-Stickstoff-Temperatur zurück auf Raumdruck gebracht. Dort wurden an jeder Probe unter schrittweiser Temperaturerhöhung ^2H -Spin-Gitter-Relaxationsmessungen nach der *Saturation-Recovery*-Methode durchgeführt (siehe Abschnitt 4.3.2), auch nach der Transformation ins kubische Eis. Hier wurden allerdings zusätzlich Daten bei tieferen Temperaturen gewonnen. Die erhaltenen $\langle T_1 \rangle$ -Zeiten sind in Abbildung 6.1 über einen weiten Temperaturbereich dargestellt.

Eine der Proben (#4, \circ) wurde bei einem höheren Feld – entsprechend einer Deuteronenfrequenz von 54,6 MHz anstelle von 46,7 MHz – vermessen. Die deswegen zu erwartende Verschiebung der $\langle T_1 \rangle$ -Zeiten zu größeren Werten ist in Abbildung 6.1 gut zu erkennen.² Die Relaxationskurven sämtlicher Proben in der Eis II-Phase zeigen einen zweistufigen Verlauf (siehe Abb. 6.2 a)). Aus Zeitgründen konnten zur Messung dieser Kurven nicht beliebig lange Wartezeiten benutzt werden, das jeweilige Plateau wurde gerade noch erreicht (bei $t \approx 50000$ s). Dementsprechend ist die Ungenauigkeit der Zeitkonstanten der zweiten Stufe deutlich erhöht, dies zeigt sich in Abbildung 6.1 in der starken Schwankung der $\langle T_{1,2} \rangle$ -Werte.³ Insbesondere betrifft dieses Problem die bei 54,6 MHz untersuchte Probe.

Der Phasenübergang von Eis II in kubisches Eis I_c ist in Abbildung 6.1 gut zu erkennen, er findet bei $T \approx 145$ K statt. Aus der Literatur sind deutlich höhere Übergangstemperaturen bekannt, z.B. 170 K bei Wilson *et al.* [115], allerdings gemessen unter kontinuierlicher Temperaturerhöhung von 1–2 K/min. Die von uns im NMR-Experiment beobachtete Transformation bei 145 K findet dagegen auf einer Zeitskala von mehreren Tagen statt. Der Relaxationsverlauf im Eis I_c ist gestreckt exponentiell mit Streckparametern im Bereich von 0,7 (Abb. A.1). Seine $\langle T_1 \rangle$ -Werte weisen eine geringe Temperaturabhängigkeit auf, diese Erkenntnis beruht allerdings ganz wesentlich auf der Existenz eines $\langle T_1 \rangle$ -Wertes bei 84 K. Ab 120 K scheinen die Werte langsam von 10000 s auf 3000 s abzufallen, sie stimmen damit aber auch näherungsweise mit denen der langsamen Komponente im Eis II überein. Unsere Strukturuntersuchungen mit Röntgenbeugung lassen jedoch keinen Zusammenhang zwischen dem langsamen Anteil im Eis II und

²Die Spin-Gitter-Relaxationszeit nimmt mit der Larmorfrequenz zu (vgl. Gl. 3.48 und Gl. 3.51).

³Fehlerbalken wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abb. 6.1 ausnahmsweise nicht dargestellt.

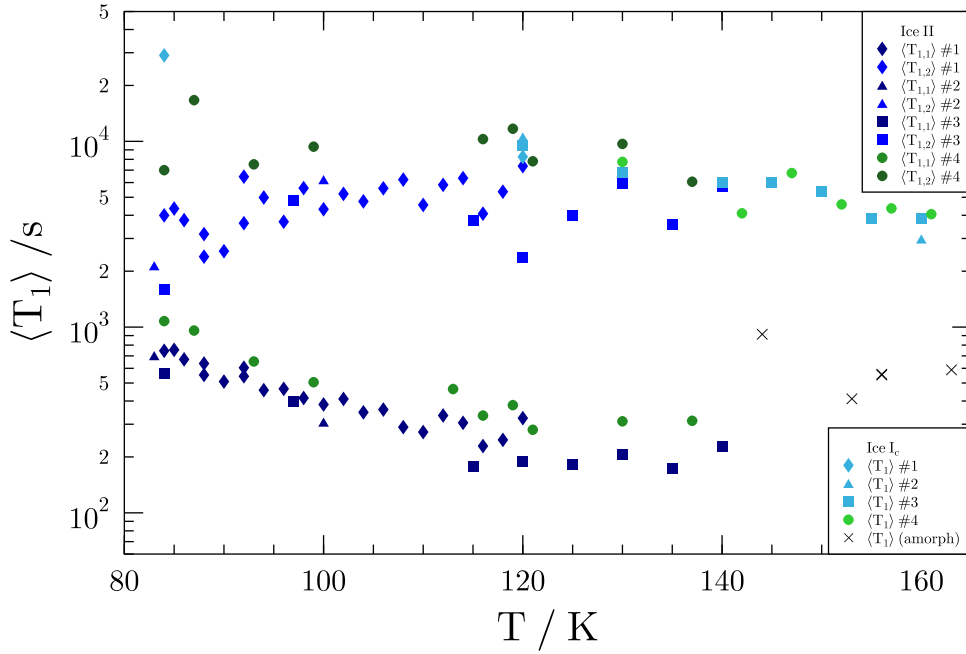


Abbildung 6.1: Gemittelte ^2H -Spin-Gitter-Relaxationszeiten $\langle T_1 \rangle$ von Eis II und Eis I_c als Funktion der Temperatur.³ Zum Vergleich sind Daten sowohl von aus Eis II gewonnenem Eis I_c dargestellt (hellere Farben, siehe Legende) als auch von Eis I_c , das aus amorphem Eis hergestellt wurde (Kreuze). Bei den Eis II-Daten und denen des zugehörigen Eises I_c wird zwischen Messungen an verschiedenen Proben bei 46,7 MHz (\diamond , \triangle , und \square) und Messungen an einer Probe bei 54,6 MHz (\circ) unterschieden. Die beiden Komponenten des zweistufigen Relaxationsverlaufs im Eis II (unterhalb von 140 K) sind gut zu trennen.

dem kubischen Eis erkennen, da sich in den hergestellten Eis II-Proben keine Verunreinigungen durch Eis I_c (oder Eis I_h) feststellen ließen (vgl. Abschnitt 4.2). Die Existenz zweier Komponenten im Relaxationsverlauf unterhalb von 145 K kann daher nicht verursacht werden durch strukturelle Heterogenitäten in der Probe, entsprechend einem Anteil von bei 140 K transformierendem Eis II und einem Anteil von im gesamten beobachteten Temperaturbereich vorhandenen Eis I_c . Eine transformierte Probe wurde ebenfalls mit Röntgenbeugung untersucht, sie wies noch deutliche Anteile von Eis II auf. Darauf sind möglicherweise die kleinen Werte des Streckparameters β (Abb. A.1), die große Streuung der $\langle T_1 \rangle$ -Werte sowie die deutlich längeren Relaxationszeiten im Vergleich zu aus amorphem Eis gewonnenen I_c -Proben zurückzuführen (siehe Abb. 6.1 und Abschnitt 5.1).

Abbildung 6.2 zeigt Messdaten aus T_1 -Relaxationsmessungen an einer Eis II-Probe bei $T = 100$ K. Die Experimente wurden wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben mit einer *Saturation-Recovery*-Pulsfolge durchgeführt. Für die Daten

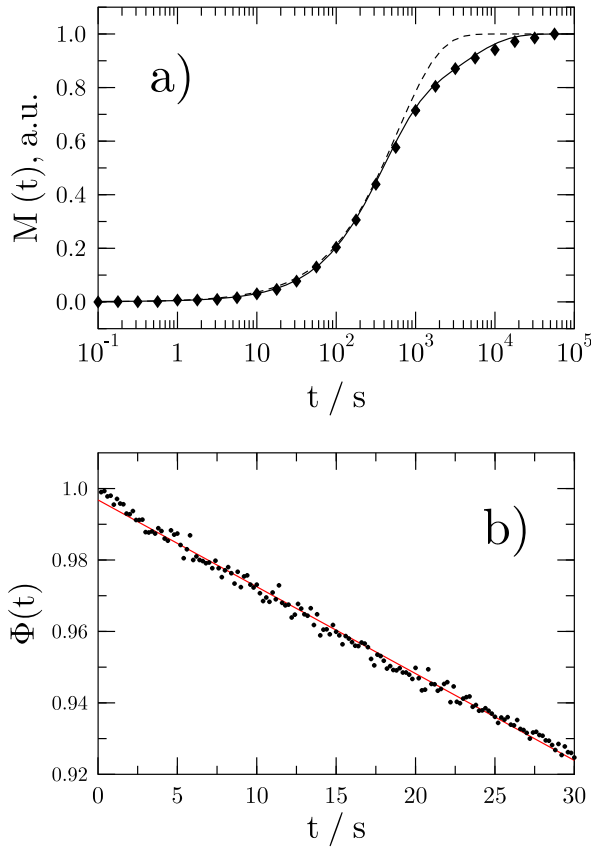


Abbildung 6.2: Darstellung der beiden Methoden zur Untersuchung der Spin-Gitter-Relaxation im Eis II.

a) Normierte Relaxationskurve bei $T = 100$ K. Die Symbole repräsentieren gemessene Werte, die gestrichelte Linie zeigt die Anpassung einer KWW-Funktion an die Messdaten. Ein bimodal gestreckt-exponentieller Fit wird durch die durchgezogene Linie wiedergegeben.

b) Die Relaxationsfunktion $\Phi(t)$ bei kurzen Wartezeiten t und $T = 100$ K. Die Steigung der angepassten Geraden entspricht der gemittelten Relaxationsrate $\langle T_1^{-1} \rangle$.

in Diagramm 6.2 a) wurde dabei die Wartezeit logarithmisch über den gesamten Zeitbereich der Relaxation variiert. Es ist eindeutig zu erkennen, dass eine KWW-Funktion keine zufriedenstellende Beschreibung des Relaxationsverlaufs liefert. Dies gilt im gesamten untersuchten Existenzbereich von Eis II bis $T \approx 140$ K. Stattdessen wurde eine Summe aus zwei KWW-Funktionen an die Messdaten angepasst:

$$M(t) = P_1 + P_2 \cdot \exp \left[- \left(\frac{t}{T_{1,1}} \right)^{\beta_1} \right] + P_3 \cdot \exp \left[- \left(\frac{t}{T_{1,2}} \right)^{\beta_2} \right]. \quad (6.1)$$

Diese bimodal gestreckt-exponentiellen Fits zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment (vgl. 6.2 a)). Erhaltene Fitparameter sind in Abbildung 6.3 beispielhaft für mehrere Proben wiedergegeben. Alle Daten wurden in aufeinander folgenden Messungen bei schrittweiser Temperaturerhöhung ermittelt. Eine Probe (\diamond) wurde allerdings nach der Messung bei 94 K wieder auf 85 K abgekühlt, um einige Kontrollmessungen durchzuführen (\circ). Eine Auswirkung des vorherigen Aufwärmens auf das Relaxationsverhalten der Probe durch „Tempern“ ist nicht zu beobachten.

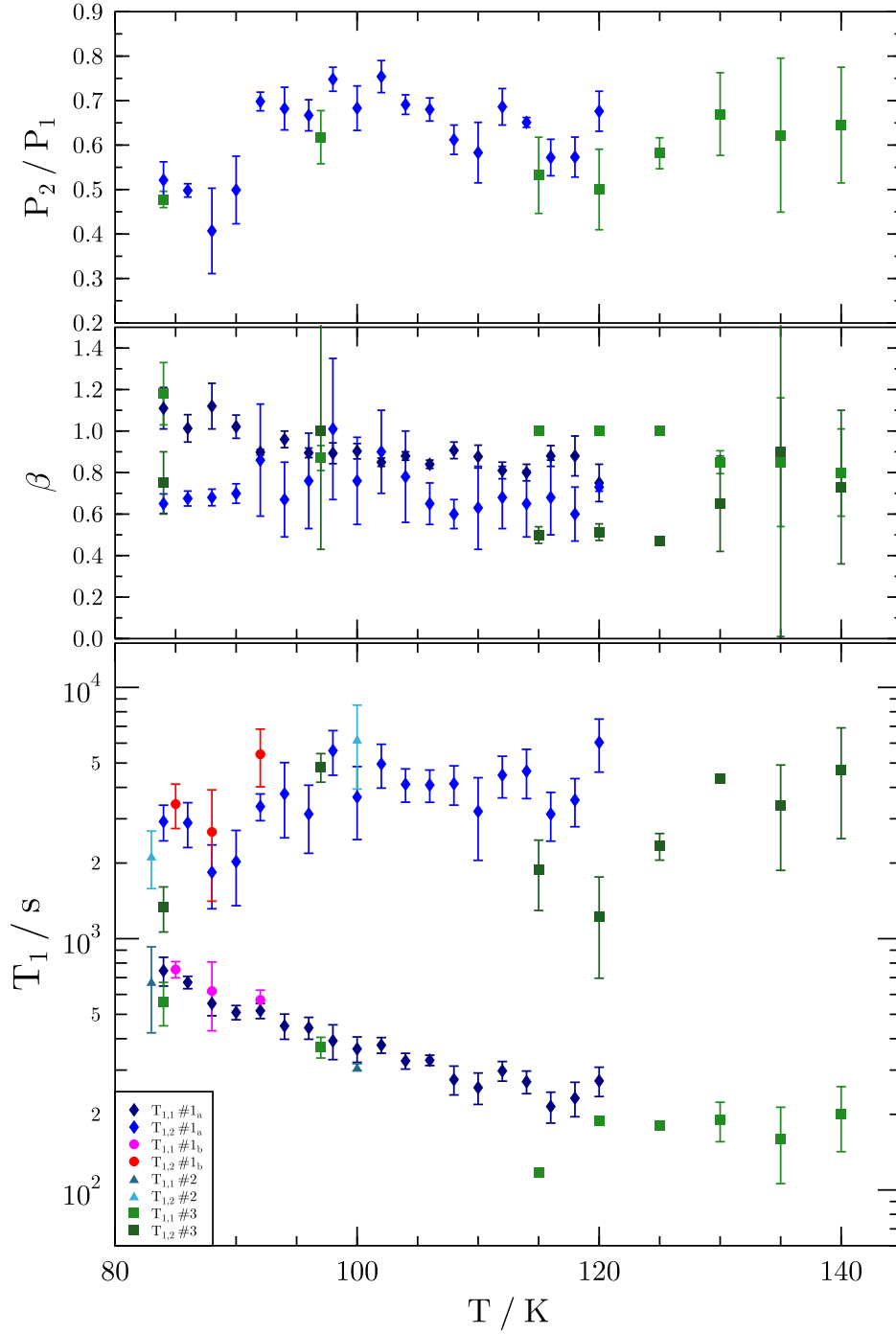


Abbildung 6.3: Temperaturabhängige Darstellung der Fitparameter $T_{1,1}$, $T_{1,2}$, β_1 , β_2 , und des Amplitudenverhältnisses P_2/P_1 nach Gleichung 6.1. Die zugehörigen Messungen an den einzelnen Proben (\diamond , \triangle , und \square) wurden unter schrittweiser Temperaturerhöhung durchgeführt. Bei einer Probe (\diamond) wurde der Aufheizvorgang unterbrochen, um einige Messungen bei tieferen Temperaturen zu wiederholen (\circ). Eine signifikante Auswirkung des vorherigen Aufwärmens bis auf $T = 94$ K auf das Relaxationsverhalten ist nicht zu beobachten.

Wie bereits diskutiert ist die Unsicherheit des Parameters $T_{1,2}$ im Vergleich zu $T_{1,1}$ signifikant größer (vgl. die Fehlerbalken in Abb. 6.3), er scheint keine Temperaturabhängigkeit zu besitzen und schwankt um einen mittleren Wert von etwa 4000 s. $T_{1,1}$ dagegen sinkt kontinuierlich mit zunehmender Temperatur und nimmt Werte von mehreren hundert Sekunden ein. Die beiden Streckparameter β_1 und β_2 lassen keine Tendenz in ihrem Temperaturverhalten erkennen, die Werte der langsamen Komponente sind im Allgemeinen etwas niedriger als die der schnellen, wie es der deutlich gestrecktere Verlauf der Relaxationskurve bei großen Wartezeiten erwarten ließ (vgl. Abb. 6.2 a)). Der Amplitudenanteil der schnellen Relaxationskomponente weist bei 91 K einen ausgeprägten Anstieg von 0,5 auf 0,7 auf, davon abgesehen zeigt er keine offensichtliche Temperaturabhängigkeit. Insbesondere lässt sich auch bei Annäherung an die Übergangstemperatur ins Eis I_c, $T = 140$ K, keine Verschiebung im Verhältnis der beiden Komponenten beobachten. Der Anstieg bei 91 K ist im Rahmen der geringen Empfindlichkeit unserer Fits auf das Amplitudenverhältnis erklärbar, zudem geht er mit einer Zunahme von $T_{1,2}$, der Zeitkonstanten der langsamen Komponente, einher. Eine gegenseitige Beeinflussung der Fitparameter ist naheliegend und nachvollziehbar, eine physikalische Ursache dagegen nicht ersichtlich.

Zusätzlich zur Spin-Gitter-Relaxationszeit wurde auch dessen Inverse, die Spin-Gitter-Relaxationsrate, bestimmt. Dazu wurde die relaxierende Magnetisierung in kleinen, linearen Schritten bei kurzen Wartezeiten gemessen (vgl. Abb. 6.2 b)). Unter Verwendung der bereits ermittelten Gleichgewichtsamplitude M_0 der Magnetisierung wird dann die Relaxationsfunktion $\Phi(t)$ berechnet. Aus der graphischen Auftragung der Relaxationsfunktion lässt sich deren Anfangssteigung ermitteln, die gerade dem Negativen der gemittelten Relaxationsrate entspricht (siehe Gl. 4.3) [31].

In Abbildung 6.4 ist das Inverse der so ermittelten Raten, $1/\langle T_1^{-1} \rangle$, gemeinsam mit den $\langle T_{1,1} \rangle$ - und $\langle T_{1,2} \rangle$ -Werten der jeweiligen Proben in einem Arrheniusgraphen dargestellt. $1/\langle T_1^{-1} \rangle$ und $\langle T_{1,1} \rangle$ stimmen sehr gut überein. Zudem zeigen beide einen linearen Verlauf, dieser entspricht einer Aktivierungsenergie von $E_A = 2,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ und einem Arrhenius-Vorfaktor A_0 von $23,9 \text{ s}^4$.

Eine derart niedrige Aktivierungsenergie kann nicht auf molekulare Rotations- oder Translationsdynamik zurückgeführt werden, denn die zum Öffnen der Wasserstoffbrückenbindungen erforderliche Energie ist eine Größenordnung größer [87]. So wurde im hexagonalen Eis für die tetraedrische Reorientierung und die damit verknüpfte Spin-Gitter Relaxation eine Aktivierungsenergie von 20 bis 25 kJ mol^{-1} gefunden [33].

⁴Die Arrheniusgleichung beschreibt die exponentielle Abhängigkeit einer Messgröße von der Temperatur und der Aktivierungsenergie des zugrundeliegenden Prozesses, z.B. $\langle T_1 \rangle = A_0 \exp[E_A/RT]$.

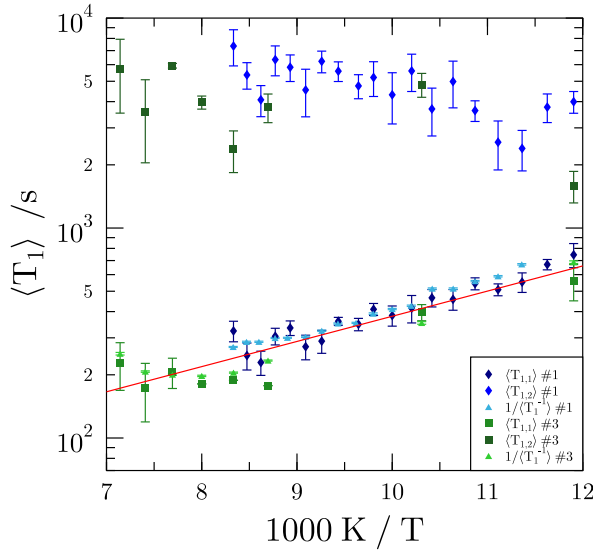


Abbildung 6.4: Die gemittelten Relaxationszeiten zweier Proben sind als Funktion der inversen Temperatur dargestellt. Zudem wurde das Inverse der entsprechenden Relaxationsrate aufgetragen, \diamond und \triangle bzw. \square und \circ gehören jeweils zur gleichen Probe. $\langle T_{1,1} \rangle$ und $1/\langle T_1^{-1} \rangle$ stimmen gut überein. Die Gerade verdeutlicht ein Arrheniusverhalten mit einer Aktivierungsenergie von $2,3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

6.2 Stimulierte Echo-Experimente

Im Unterschied zur Spin-Gitter Relaxation bietet das Stimulierte Echo-Experiment einen direkten Zugang zur Dynamik in deuterierten Festkörpern. Insbesondere eignet es sich hervorragend zur Untersuchung langsamer Reorientierungsdynamik, da man (im Eis) die Orientierungskorrelationsfunktion der O-D-Bindungen misst. Damit erhält man – ohne Modellannahmen – Informationen über die Zeitskala und die Geometrie der Dynamik in der Probe.

Alle Stimulierten Echo-Experimente wurden – im Wechsel mit T_1 -Messungen – an Probe #1 (\diamond) durchgeführt. Die Abfallkurven wurden sowohl temperaturabhängig gemessen als auch bei 84 K für verschiedene Evolutionszeiten τ und Wartezeiten t_w . Wie in Abschnitt 4.3.2 und Referenz [34] geschildert nimmt die Wartezeit bei einer Verteilung von T_1 -Zeiten in der Probe eine Filterfunktion ein. Der Beitrag der Spins zum Stimulierten Echo-Experiment wird nach ihrer T_1 -Zeit gewichtet. Je kleiner die Wartezeit gewählt wird, desto mehr werden die „schnellen“ Spins bevorzugt. Zur Auswertung der Abfallkurven $S(\tau = \text{const.}, t_m)$ wird ein entsprechender Relaxationsfaktor $\Phi^*(t_w, t_m)$ benutzt (siehe Gl. 4.6 und 4.7). Dieser wird aus unabhängig mit der *Saturation Recovery*-Methode gemessenen Spin-Gitter Relaxationsdaten ermittelt (Abschnitt 4.3.2). In Abbildung 6.5 sind beispielhaft Stimulierte Echo- (\diamond) und T_1 -Daten (\circ) dargestellt, sowie der sich aus letzteren ergebende Filter Φ^* (durchgezogene Linie).⁵ Die experimentellen Parameter betragen $T = 84 \text{ K}$, $\tau = 8 \mu\text{s}$ und $t_w = 1000 \text{ s}$. Durch Analyse mit

⁵Die nicht gezeigten Stimulierten Echo-Daten bei Mischzeiten von 10^{-5} s bis 10^{-3} s entsprechen dem in Abb. 6.5 dargestellten konstanten Anfangsverlauf.

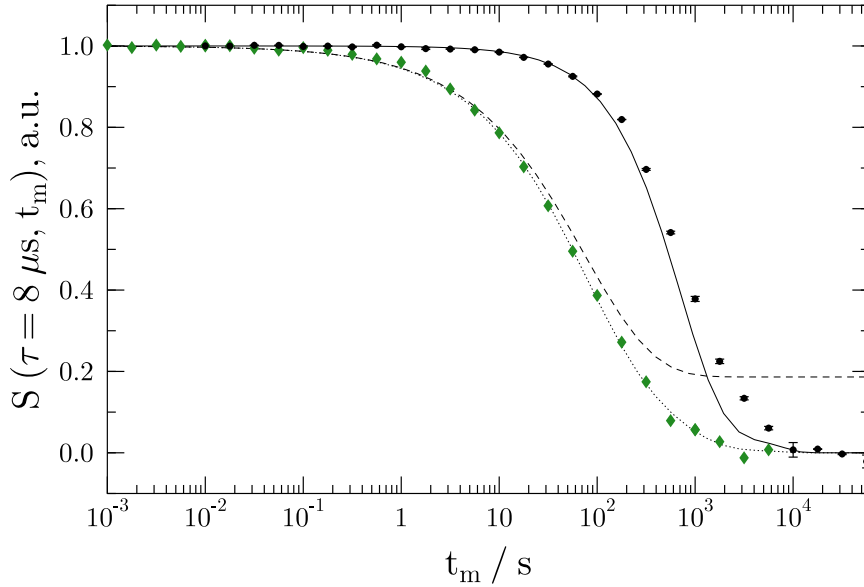


Abbildung 6.5: Normierte Stimulierte Echo- (\diamond) und T_1 -Daten (\circ) von Eis II bei $T = 84$ K. Das Stimulierte Echo-Experiment wurde mit einer Evolutionszeit von $\tau = 8 \mu\text{s}$ und einer Wartezeit $t_w = 1000$ s durchgeführt. Aus den T_1 -Daten wird ein Relaxationsfaktor $\Phi^*(t_w, t_m)$ berechnet (durchgezogene Linie). Dieser geht in die Fitfunktion ein, die an die Stimulierten Echo-Daten angepasst wird (gepunktete Linie). Der sich ergebende reine Stimulierten Echo-Anteil der Abfallkurve ist mit einer gestrichelten Linie dargestellt.

der Fitfunktion nach Gl. 4.7 (gepunktete Linie),

$$S(\tau, t_m) = P_1 + \left[(P_2 - P_3) e^{-\left(\frac{t_m}{\tau_c}\right)^{\beta\tau_c}} + P_3 \right] \Phi^*(t_w, t_m),$$

erhält man den reinen Stimulierten Echo-Anteil der Abfallkurve (gestrichelte Linie). Bereits ohne Datenanalyse ist zu erkennen, dass die Zeitskalen von Korrelations- und Relaxationsfunktion, τ_c und T_1 , nicht deutlich getrennt sind, sie unterscheiden sich ungefähr um eine Größenordnung. Zudem erscheint der Abfall stark gestreckt, der niedrige Wert des Streckparameters – in diesem Fall $\beta = 0,620$ – bestätigt dies. Beide Befunde sind für alle im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Abfallkurven gültig.

Bei einer Wartezeit von 1000 s ist die Probe zu etwa 60 % relaxiert. Um den Einfluss dieser Filterung auf das Ergebnis unseres Stimulierten Echo-Experiments zu untersuchen wurde bei ansonsten gleichbleibenden Parametern jeweils eine Abfallkurve bei $t_w = 100$ s und bei $t_w = 7000$ s gemessen (siehe Abb. 6.6). Nach 7000 s ist die Probe vollständig relaxiert und alle Spins tragen zur Echo-Amplitude bei. Allerdings dauert die Messung wegen des Phasenzklus dann sehr

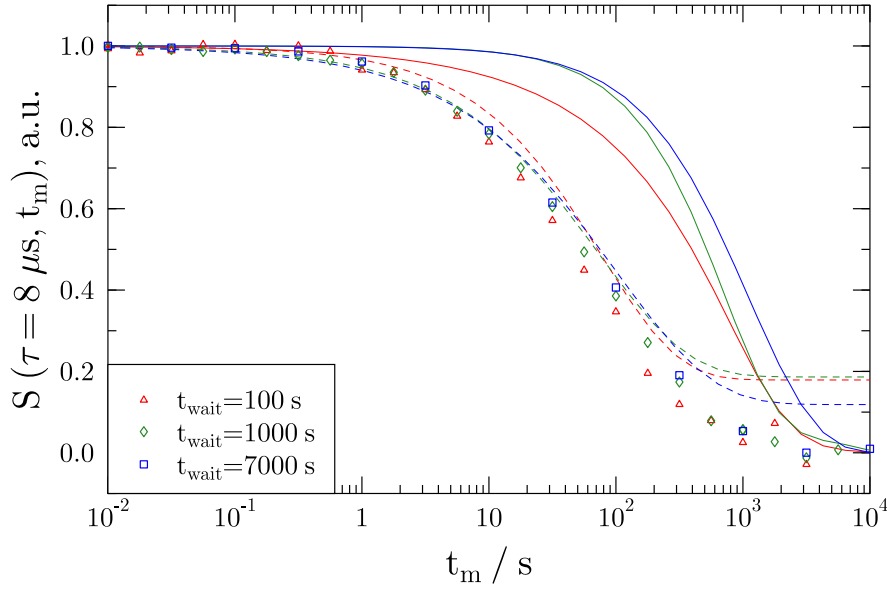


Abbildung 6.6: Normierte Stimulierte Echo-Daten von Eis II bei $T = 84$ K und $\tau = 8 \mu\text{s}$ für drei verschiedene Wartezeiten $t_w = 100$ s (\triangle), $t_w = 1000$ s (\diamond) und $t_w = 7000$ s (\square). Zusätzlich sind die zugehörigen Relaxationsfaktoren $\Phi^*(t_w, t_m)$ (durchgezogene Linien) und die sich aus dem Fit ergebenden, reinen Stimulierten Echo-Anteile der Abfallkurven dargestellt (gestrichelte Linien).

lange, darum wurden für die Abfallkurve auch weniger Datenpunkte bestimmt. Mit einer Wartezeit von 100 s lässt sich das Experiment zügig durchführen, es sind jedoch nur wenige, „schnelle“ Spins beteiligt (ca. 5 % der Gesamtmagnetisierung). Dementsprechend schlecht ist das Signal-Rausch-Verhältnis. Dies lässt sich durch Akkumulationen verbessern, aber dann wäre die Zeitersparnis letzten Endes nur gering.

Die experimentellen Daten bei verschiedenen Wartezeiten unterscheiden sich nur wenig. Durch die unterschiedlichen Filterfunktionen $\Phi^*(t_w, t_m)$ ergeben sich Abweichungen in den Parametern des reinen Stimulierten Echo-Abfalls. Diese Unterschiede liegen allerdings ganz überwiegend im Bereich der Fehler der einzelnen Fitparameter (siehe Anhang B). Aus Zeitgründen und wegen der ausreichend vorhandenen Magnetisierung wurden daher alle weiteren Messungen bei einer Wartezeit von 1000 s durchgeführt. Außerdem funktionierte hier die Anpassung der Fitfunktion 4.7 ausweislich der relativ kleinen Fehler am besten.

Der Einfluss der Temperatur auf das Probenverhalten wurde mit $\tau = 8 \mu\text{s}$ und $t_w = 1000$ s untersucht, der Temperaturbereich erstreckt sich von 84 K bis 112 K. Die durch Anpassung von Gleichung 4.7 gewonnenen Fitparameter τ_c und β können zur Berechnung der gemittelten Korrelationszeit $\langle \tau_c \rangle$ in der Art von

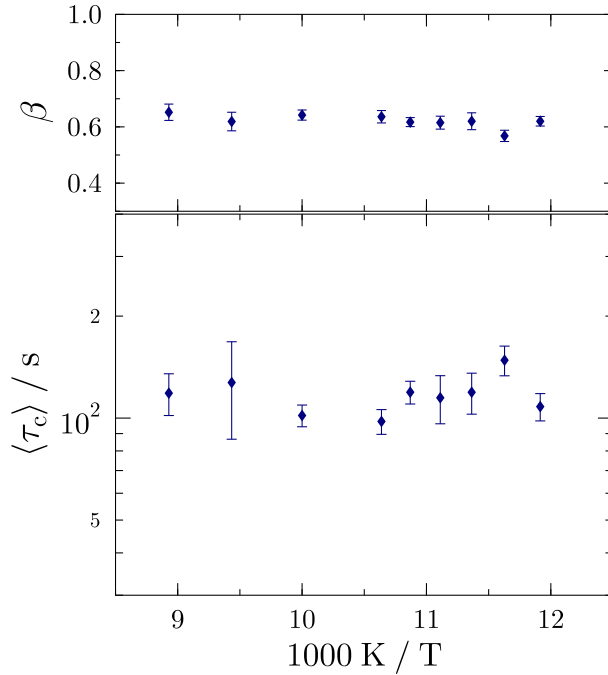


Abbildung 6.7: Die gemittelten Korrelationszeiten aus dem Stimulierten Echo-Experiment und die zugehörigen Werte des Streckparameters β sind als Funktion der inversen Temperatur dargestellt. Es ist kein Arrheniusverhalten zu beobachten, beide Größen sind im Rahmen ihrer Fehler nahezu konstant.

Gleichung 3.55 benutzt werden. In Abbildung 6.7 sind $\langle \tau_c \rangle$ und β als Funktion der inversen Temperatur dargestellt. Beide Größen sind im Rahmen ihrer Fehler nahezu konstant, insbesondere ist kein Arrheniusverhalten zu erkennen. Diese Temperaturunabhängigkeit der im Stimulierten Echo-Experiment gemessenen Korrelationsfunktion ist mit molekularer Reorientierungsdynamik unvereinbar. Das dafür erforderliche Aufbrechen einer Wasserstoffbrückenbindung erfordert eine Energie von ca. 20 kJ mol^{-1} [87], die sich im Verlauf der gemittelten Korrelationszeit widerspiegeln müsste. Dies wurde im Fall des hexagonalen Eises auch so gemessen [33]. Im Eis II scheint die Korrelationszeit der molekularen Bewegung dem Stimulierten Echo-Experiment nicht zugänglich zu sein.

Der Abfall der Stimulierten Echo-Amplitude kann im Allgemeinen nicht nur durch Rotations- oder Translationsdiffusion hervorgerufen werden, sondern auch durch Spindiffusion. Dabei wird keine molekulare, also räumliche Bewegung vorausgesetzt, stattdessen ändert sich die Frequenz des Deuteronenspins durch Austausch von Polarisation mit seinen Nachbarn mittels Dipol-Dipol-Wechselwirkung (Abschnitt 3.1.3). Diese spektrale Diffusion ist in der Regel temperaturunabhängig und Spindiffusionszeiten von 20 s bis 500 s sind nicht ungewöhnlich für deuterierte Festkörper [19]. Unsere Korrelationszeiten im Bereich von 120 s könnten daher auf Spindiffusion beruhen.

Da der Abfall der Korrelationsfunktion und der T_1 -Abfall nicht deutlich separiert sind, ist die Restkorrelation im Experiment nicht direkt zugänglich (vgl. Abb. 6.5). Anstatt den Endzustand $S_\infty(\tau)$ zu betrachten, kann man auch

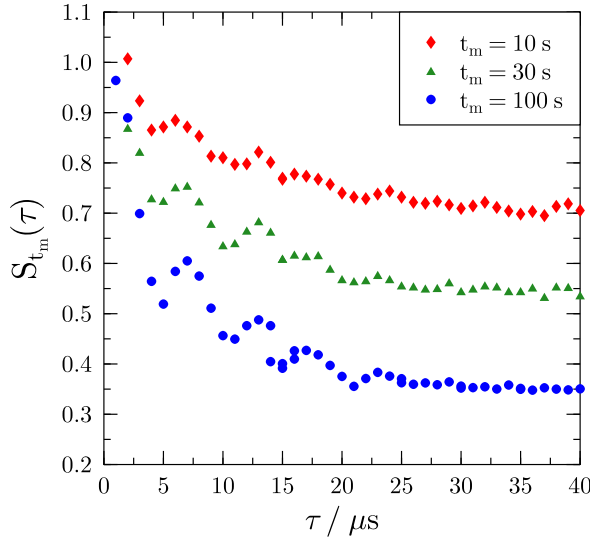


Abbildung 6.8: τ -Abhängigkeit der Zwischenzustände bei $t_m = 10$ s, 30 s und 100 s, gemessen bei $T = 84$ K. Bei Evolutionszeiten von $\tau > 20$ μ s oszillieren die Zwischenzustände um einen konstanten Wert, dies wurde für eine Mischzeit von $t_m = 100$ s bis $\tau = 100$ μ s beobachtet.

aus den Zwischenzuständen,

$$S_{t_m}(\tau) = \frac{S(\tau, t_m)}{S(\tau, 10\text{ms}) \cdot \Phi^*(t_w, t_m)},$$

etwas über die Geometrie des Prozesses lernen, der dem Zerfall der Korrelation zugrunde liegt (siehe Gl. 4.9). Neben der Normierungskurve bei 10 ms wurden dazu Quermessungen bei 10 s, 30 s und 100 s durchgeführt. Bei diesen Mischzeiten ist ein geringer Einfluss der Spin-Gitter-Relaxation auf die Stimulierten Echo-Daten vorhanden. Zur Bestimmung der Zwischenzustände wird er durch Division mit der Filterfunktion $\Phi^*(t_w, t_m)$ herausgerechnet.

An allen drei untersuchten Zwischenzuständen lässt sich bei Evolutionszeiten bis ca. 20 μ s ein oszillierender Abfall auf ein Plateau beobachten (Abb. 6.8). Die Plateau-Werte betragen in etwa 0,7 ($t_m = 10$ s), 0,55 ($t_m = 30$ s) und 0,35 ($t_m = 100$ s). Für $\tau > 25$ μ s sind die Zwischenzustände nahezu konstant, bei einer Mischzeit von $t_m = 100$ s wurden bis $\tau = 100$ μ s keine signifikanten Abweichungen vom Plateau-Wert festgestellt.

Anhand der Grenzwerte der Zwischenzustände für große Evolutionszeiten lassen sich im Unterschied zum Endzustand keine Aussagen über die Anzahl der möglichen Orientierungen treffen, die der zugrundeliegende Prozess einnimmt. Allerdings kann eine Beteiligung von Kleinwinkelsprüngen ausgeschlossen werden, da bei großen τ -Werten keine τ -Abhängigkeit zu beobachten ist (vgl. Abschnitt 3.2.2)⁶. Im Eis I_h dagegen wurde eine derartige Kleinwinkel-Dynamik gemessen [33]. Sie wird durch die mangelhafte Übereinstimmung des H—O—H-Winkels im Molekül und des Tetraederwinkels der Kristallstruktur verursacht (vgl. Abschnitt

⁶Diese Überlegung gilt für Zwischenzustand und Endzustand gleichermaßen

2.1.2). Im Eis II weichen Molekülwinkel und $\text{O} \cdots \text{O} \cdots \text{O}$ -Winkel ebenfalls voneinander ab (2.2.1). Daher ist Reorientierungsdynamik ohne die Beteiligung von Kleinwinkeldrehungen nicht möglich. Der im Experiment untersuchte Korrelationszerfall wird demnach nicht durch molekulare Dynamik hervorgerufen. Spindiffusion könnte dagegen zu dem beobachteten Verlauf der Zwischenzustände führen, da hierbei keine Kleinwinkelsprünge auftreten: Alle Winkel zwischen den O-D-Bindungen der Elementarzelle sind groß, daher kann ein Transport von Magnetisierung zwischen den zugehörigen Spins keine Kleinwinkelanteile aufweisen, falls die atomare Anordnung statisch ist.

6.3 Simulationen

Die Ergebnisse der am Eis II durchgeführten NMR-Experimente werfen einige Fragen auf. In den T_1 -Messungen wurden zwei unterschiedlich schnell relaxierende Komponenten beobachtet. Die langsamere Komponente zeigt in erster Näherung keine Temperaturabhängigkeit, die Temperaturabhängigkeit der schnelleren ist zu schwach, um auf Reorientierungsdynamik zurückgeführt werden zu können. Die Ursache für die Existenz zweier Komponenten, gleichbedeutend mit zwei unterschiedlichen Spin-Umgebungen, ist ebenfalls unklar.

Die Stimulierten Echo-Experimente ergaben eine temperaturunabhängige Korrelationszeit. Zudem treten in der Geometrie des dem Korrelationszerfall zugrundeliegenden Prozesses keine Kleinwinkelsprünge auf. Beides schließt die Beteiligung von Rotationsbewegungen der Wassermoleküle aus, die konstante Korrelationszeit sogar jegliche molekulare Dynamik. Spindiffusion könnte jedoch beide Aspekte erklären (siehe Abschnitt 6.2).

Spindiffusion ist der Transport von Magnetisierung durch Flip-Flop-Prozesse benachbarter Spins und beruht auf der Dipol-Dipol-Wechselwirkung (Abschnitt 3.1.3). Zwei Deuteronen-Spins besitzen im Allgemeinen wegen unterschiedlicher Orientierungen der zugehörigen O—D-Bindungen verschiedene Quadrupolfrequenzen. Diese Frequenzen sind jedoch nicht scharf, sondern durch die begrenzte Lebensdauer dieser Zustände und durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit allen Spins der Probe verbreitert. Die Stärke der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den betrachteten Spins hängt von ihrem gegenseitigen Abstand und vom Überlapp der Energien ihrer Zustände ab. Sie bestimmt die Wahrscheinlichkeit eines Flip-Flop-Prozesses zwischen den beiden Spins, bzw. die entsprechende Übergangsrate. Die Lebensdauer eines Spin-Zustands richtet sich nach der Summe aller Übergangsraten.

Spindiffusion hängt damit ganz wesentlich, über den energetischen Überlapp der Spinzustände, von der Ausrichtung der Kristallstruktur im äußeren Magnetfeld ab. Für die vielen Kristallite einer Pulverprobe ergeben sich unterschiedliche Pfade des Magnetisierungsports. Zudem wird die Lebensdauer der Spinzustände beeinflusst. Bei molekularer Dynamik spielt das äußere Ma-

gnetfeld natürlich keine Rolle. Die Struktur und die Konzentration der relevanten Defekte sollten die Dynamik bestimmen, wie aus dem hexagonalen Eis bekannt [87, 33]. In erster Näherung kann dabei von einer τ -unabhängigen Korrelationszeit ausgegangen werden. Die in unseren Experimenten festgestellten Abweichungen können vernachlässigt werden (siehe Anhang B), in diesem Zusammenhang interessieren nur Unterschiede im Bereich von Größenordnungen. Eine τ -unabhängige Korrelationszeit ermöglicht die Berechnung von Zwischenzuständen aus einem simulierten Endzustand durch eine einfache Gleichung,

$$S_{t_m}(\tau) = S_\infty(\tau) \left(1 - e^{-\left(\frac{t_m}{\tau_c}\right)^{\beta_{\tau_c}}} \right) + e^{-\left(\frac{t_m}{\tau_c}\right)^{\beta_{\tau_c}}}, \quad (6.2)$$

die sich aus der Abfallkurve des Stimulierten Echos ableiten lässt (Gl. 3.59). Der Endzustand ist vollständig durch die den Molekülen zugänglichen Orientierungen bestimmt. Die Simulation beruht daher auf den bekannten Atomkoordinaten der Elementarzelle des Eis II.⁷ Zur Vereinfachung wurden nur die bei kleineren τ -Werten relevanten Großwinkelsprünge betrachtet, die in Abschnitt 6.2 diskutierten Kleinwinkelsprünge wurden nicht berücksichtigt. In den experimentellen Daten ist ohnehin keine Kleinwinkel-Dynamik zu erkennen. Wie bei allen in diesem Abschnitt vorgestellten Simulationsrechnungen wurden die verwendeten Programme von Burkhard Geil geschrieben.

In Abbildung 6.9 sind der simulierte Endzustand und die daraus berechneten Zwischenzustände als Linien dargestellt. Zum Vergleich werden auch die bereits diskutierten Messdaten von Zwischenzuständen gezeigt (Abschnitt 6.2). Die 24 O—D-Bindungen der Elementarzelle nehmen 12 anhand ihrer Quadrupolfrequenz unterscheidbare Orientierungen ein. Der Endzustand oszilliert erwartungsgemäß um den Kehrwert 1/12. Die abgeleiteten Zwischenzustände fallen ebenfalls schnell, d.h. für $\tau < 5 \mu\text{s}$, auf den jeweiligen Plateauwert ab. Dies unterscheidet sie deutlich von den experimentellen Daten, die einen langsamen Abfall bis mindestens $20 \mu\text{s}$ zeigen. Das Modell der molekularen Dynamik kann die experimentellen Ergebnisse also nicht beschreiben. Bei Berücksichtigung von Kleinwinkel-Dynamik wären die Diskrepanzen zwischen Modell und Experiment sogar noch ausgeprägter, wie in Abschnitt 6.2 erläutert.

Simulationsrechnungen zur Spindiffusion sind wesentlich aufwendiger als solche zur Molekularen Dynamik, da hier die Orientierung zum Magnetfeld nicht nur die Messgröße ω_Q , sondern die „Dynamik“ selbst beeinflusst. Man benötigt wieder alle Atomkoordinaten der Elementarzelle, d.h. 12 Sauerstoff- und 24 Wasserstoff-Positionen. Während bei molekularer Reorientierung die H-Atome ihre Plätze ändern, finden bei Spindiffusion zufällige Sprünge der Kernspins auf den Wasserstoff-Positionen statt. In *Monte Carlo Markov Chain*-Simulationen wird diese stochastische Dynamik mit einem geeigneten Modell berechnet.

⁷Im Unterschied zum Eis I_h ist im Eis II wegen der Protonenordnung auch die Lage der H-Atome festgelegt.

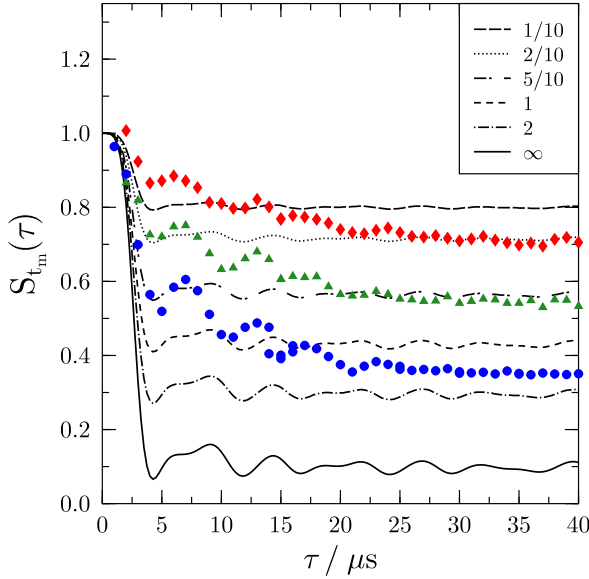


Abbildung 6.9: Vergleich von Ergebnissen aus Experimenten und Simulationen. Die experimentellen Resultate (Symbole) wurden bereits in Abb.6.8 beschrieben. Der τ -abhängige Endzustand (durchgezogene Linie) wurde in einer Simulation ermittelt, die Zwischenzustände (gestrichelte/gepunktete Linien) wurden aus dem Endzustand unter Annahme einer τ -unabhängigen Korrelationszeit für verschiedene Mischzeiten berechnet. Die angegebenen Zahlen geben das Verhältnis von Mischzeit und Korrelationszeit wieder. Die theoretischen Kurven stimmen nicht mit den Messdaten überein.

Zu Beginn der Rechnung wird die Richtung des B-Feldes zufällig festgelegt und die resultierenden Quadrupolfrequenzen aller Spins bestimmt. Diese werden benutzt, um unter Verwendung einer vorzugebenden Frequenzverbreiterung die Überlappintegrale eines zufällig ausgewählten Spins mit den Übrigen zu ermitteln. Aus Überlappintegral und Abstand zweier Spins ergibt sich die zugehörige Übergangsrate, und die Summe aller 23 Übergangsraten führt zur Inversen der mittleren Lebensdauer des betrachteten Spinzustands. Die tatsächliche Lebensdauer wird nun unter der Annahme einer logarithmischen Zufallsverteilung aus dem Mittelwert berechnet. Die neue Spinposition erhält man statistisch bei Beachtung der unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten bzw. Übergangsraten.

Das zufällige Springen des ausgewählten Spins findet bis zum Ende der vorzugebenden „Mischzeit“ statt. Anschließend werden nacheinander alle übrigen Spins als Ausgangszustand gewählt. Insgesamt entspricht dies einer Trajektorie des *random walker*. Für jede neue Trajektorie wird eine Orientierung des B-Feldes zufällig gewählt. Dies entspricht der Pulvermittlung und sorgt insbesondere dafür, dass sich der energetische Überlapp der Spinzustände ändert. Die Ensemblemittelung wird durch eine große Anzahl von mehreren hunderttausend Trajektorien erreicht. Aus den erhaltenen Daten können die gewünschten Kurven zum Vergleich mit experimentellen Daten berechnet werden, neben den Zwischenzuständen des Stimulierten Echo-Experiments sind dies z.B. auch 2D-Spektren (siehe Anhang C).

Abbildung 6.10 zeigt die berechneten Zwischenzustände gemeinsam mit den gemessenen. Auch der Verlauf des berechneten Endzustands ist angegeben. Dieser

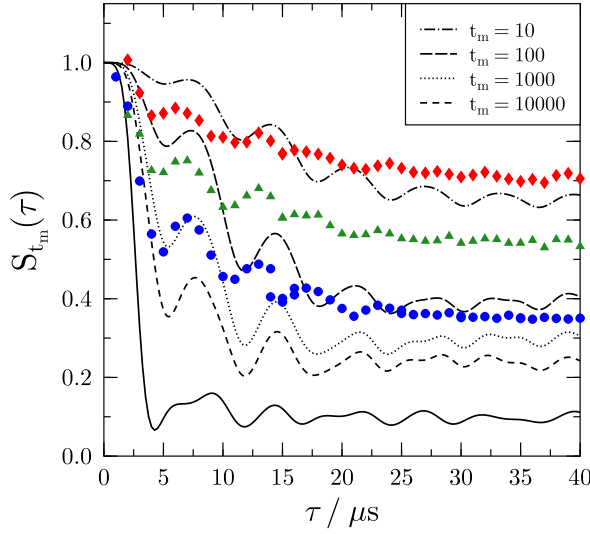


Abbildung 6.10: Vergleich von Ergebnissen aus Experimenten und Simulationen. Die experimentellen Resultate (Symbole) wurden bereits in Abb.6.8 beschrieben, die durchgezogene Linie stellt den berechneten Endzustand dar. Die τ -Abhängigkeit der Zwischenzustände wurde aus Simulationen der Spindiffusion für verschiedene Mischzeiten ermittelt. Die angegebenen Mischzeiten t_m geben den Wert des entsprechenden Simulationsparameters an. Die theoretischen Kurven stimmen tendenziell mit den Messdaten überein.

unterscheidet sich deutlich von den Kurven der Spindiffusion, insbesondere zeichnet sich auch für längere (Simulations-) Mischzeiten keine ähnliche τ -Abhängigkeit ab. Dies spiegelt die räumliche Einschränkung der Spindiffusion wieder, die nur entlang bevorzugter Pfade verläuft (vgl. Anhang C).

Beim Vergleich von Experiment und Simulation gilt es zu beachten, dass die Simulations-Mischzeiten sich von den experimentellen t_m um einen noch unbekannten Skalierungsfaktor unterscheiden. Zudem beruht die Linienverbreiterung der Spinzustände auf einer groben Abschätzung, für die Kurven in Abb.6.10 wurde sie auf 5 % des Anisotropie-Parameters festgesetzt, entsprechend einem Wert von ca. 7,5 kHz. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen Zwischenzuständen ist nicht sehr gut, jedoch zeigen beide den gleichen Trend: Einen Abfall bis $\tau = 20 \mu s$ mit anschließendem Verharren auf einem Plateauwert. Auch die Stärke der Oszillationen, v.a. bei kleinen τ -Werten, ist vergleichbar. Insgesamt liefern die modellierten Kurven noch keine zufriedenstellende, aber doch näherungsweise zutreffende Beschreibung der experimentellen Daten. Eine Verbesserung der Übereinstimmung durch Anpassung der Modellparameter war bisher aus Zeitgründen leider nicht möglich, ist jedoch für die Zukunft geplant.

6.4 Diskussion

Bei den T_1 -Messungen am Eis II unter Raumdruck wurde für den Übergang ins kubische Eis eine Temperatur von 145 K gefunden. Diese liegt ca. 25 K unterhalb des aus der Literatur bekannten Wertes, was durch die in unserem Fall um

mehrere Größenordnungen niedrigere Heizrate von etwa 1 K/Tag zu erklären ist.

Die Relaxationskurven des Eis II zeigten im gesamten betrachteten Stabilitätsbereich einen gestreckten, bimodalen Verlauf. Die beiden Anteile sind in etwa gleich stark an der Relaxation beteiligt. Die Streckung der langsamen Komponente ist deutlich ausgeprägt, während die schnelle Komponente ein näherungsweise monoexponentielles Verhalten besitzt. Sowohl Amplitudenverhältnis als auch die Streckparameter und die (mittlere) Zeitkonstante der langsamen Komponente zeigen im Wesentlichen keine Temperaturabhängigkeit. Die (gemittelte) Relaxationszeit des schnellen Anteils weist dagegen arrheniusartiges Verhalten auf.

Zusätzlich zu den Mittelwerten der T_1 -Zeiten der beiden Komponenten, $\langle T_{1,1} \rangle$ und $\langle T_{1,2} \rangle$, wurde auch das harmonische Mittel der ganzen T_1 -Verteilung in der Probe bestimmt. Dies ist das Inverse der mittleren Spin-Gitter-Relaxationsrate $\langle T_1^{-1} \rangle$. Das harmonische Mittel ist im Allgemeinen kleiner als das arithmetische Mittel der T_1 -Verteilung in der Probe, $\langle T_1 \rangle$, bei Temperaturunabhängigkeit der Verteilung sind beide Größen allerdings proportional zueinander [31]. Der Proportionalitätsfaktor nimmt mit der Breite der Verteilung zu. Im Eis II nimmt das Inverse der mittleren Spin-Gitter Relaxationsrate nahezu die gleichen Werte wie das mittlere T_1 der schnellen Komponente an. Aus beider Temperaturabhängigkeit lässt sich eine Aktivierungsenergie von $E_A = 2,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ berechnen.

Die Ursache für den zweikomponentigen Relaxationsverlauf im Eis II ist unklar. Aufgrund von Röntgenstrukturuntersuchungen können Beimischungen anderer Eisphasen, z.B. durch eine naheliegende Verunreinigung mit Eis I_c, ausgeschlossen werden. Auch die Art der Verteilung der T_1 -Zeiten in der Probe ist nicht bekannt. Diese Verteilung muss das Zusammenfallen von $\langle T_{1,1} \rangle$ - und $1/\langle T_1^{-1} \rangle$ -Werten hervorrufen. Die sich aus deren Temperaturabhängigkeit ergebende Aktivierungsenergie des zugrundeliegenden Prozesses ist für Reorientierungs-Dynamik deutlich zu klein. Stattdessen könnte die niedrige Aktivierungsenergie auf kleinamplitudige Librationsbewegungen zurückzuführen sein.

Der in den Stimulierten Echo-Experimenten beobachtete Korrelationszerfall ist zeitlich nur wenig vom T_1 -bedingten Abfall der Echoamplitude getrennt. Sie unterscheiden sich in etwa um eine Größenordnung. Bei einer Evolutionszeit von 8 μs ist der Korrelationszerfall im gesamten betrachteten Temperaturbereich von 84 K bis 112 K stark gestreckt mit $\beta \approx 0,6$. Die ebenfalls temperaturunabhängige mittlere Korrelationszeit $\langle \tau_c \rangle$ liegt bei etwa 120 s. Wegen der geringen Separation von Korrelations- und Relaxationsabfall ist der Endzustand des Stimulierten Echos im Eis II nicht zugänglich, stattdessen wurden Zwischenzustände gemessen. Diese nehmen für $\tau > 20 \mu\text{s}$ konstante Plateauwerte ein, sie zeigen also keine Kleinwinkeldynamik.

Reorientierungsdynamik ganzer Wassermoleküle im Eis II muss aus strukturellen Gründen Kleinwinkelsprünge aufweisen. Die fehlenden Anzeichen für Kleinwinkeldynamik in der τ -Abhängigkeit der Zwischenzustände bedeutet daher, dass Reorientierungsbewegungen nicht als Ursache des beobachteten Korrelationszer-

falls in Frage kommen. Die Temperaturunabhängigkeit der Korrelationszeit lässt darüber hinaus den Schluss zu, dass keine Art von molekularer Dynamik den zugrundeliegenden Prozess darstellen kann. Sowohl mangelnde Kleinwinkeldynamik als auch temperaturunabhängiges Verhalten sind dagegen mit Spindiffusion vereinbar. Daher wurden Berechnungen durchgeführt, um Modelle von Reorientierungsdynamik einerseits und Spindiffusion andererseits miteinander und mit den experimentell ermittelten Zwischenzuständen zu vergleichen. Das Spindiffusionsmodell ergibt eine qualitativ deutlich bessere Übereinstimmung von gemessenen und simulierten Daten. Zudem zeigt sich, dass Spindiffusion nicht alle im Kristall vorhandenen Orientierungen der O—D-Bindungen erreichen kann. Sie findet nur entlang bevorzugter Pfade statt.

Aus der Literatur ist bekannt, dass Spindiffusion zu einem schnelleren Aufbau der Relaxationskurven führen kann, indem Magnetisierung zu schneller relaxierenden Spins transportiert wird [44]. Die Streckung nimmt daher ab und die ermittelte mittlere Spin-Gitter-Relaxationszeit ist kürzer als es der tatsächlich vorhandenen T_1 -Verteilung entspricht. Falls der in den Stimulierten Echo-Experimenten am Eis II beobachtete Prozess Spindiffusion darstellt, so ist wegen der kurzen Korrelationszeit ein entsprechender Effekt zu erwarten. Die Relaxationskurven im Eis II zeigen jedoch eine sehr breite Verteilung von T_1 -Zeiten, insbesondere bei langen Zeiten ist die Streckung besonders groß. Dieser scheinbare Widerspruch kann allerdings durch die räumliche Begrenzung der Spindiffusion erklärt werden. Sie ist deswegen kein effektiver Beschleuniger der sichtbaren Relaxation.

Wären Spin-Gitter-Relaxation und Stimulierter Echo-Abfall beide auf Reorientierungsdynamik zurückzuführen, so würden die jeweiligen Zeitkonstanten in einem festen Verhältnis zueinander stehen (vgl. Abschnitt 3.2.1), T_1 wäre 5 Größenordnungen größer als τ_c [33]. Die Stimulierten Echo-Experimente im Eis II zeigen jedoch keine Anzeichen von Reorientierungsdynamik. Diese kann bei den niedrigen Temperaturen nicht auf Zeitskalen von weniger als 10 μs ablaufen, sie ist daher im Zeitbereich von einigen hundert Sekunden oder mehr zu finden. Wegen des oben erwähnten Proportionalitätsfaktors kann damit die T_1 -Relaxation nicht durch Reorientierungsdynamik verursacht werden. Im Fall der bereits genannten Librationsbewegungen wäre der Proportionalitätsfaktor dagegen um weitere Größenordnungen größer, die zugehörige Korrelationszeit könnte im Sub-Mikrosekunden-Bereich liegen und die Dynamik im Stimulierten Echo-Experiment daher unerkannt bleiben. Auch physikalisch sind kleinamplitudige Librationsbewegungen auf dieser Zeitskala nicht auszuschließen.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Die Deuteronen-NMR ist eine bewährte Methode zur Untersuchung von molekularer Dynamik in amorphen und kristallinen Festkörpern. Dabei werden unter anderem Spin-Gitter Relaxationsmessungen und Stimulierte Echo-Experimente eingesetzt.

Aufbauend auf den Befunden am Eis I_h werden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Hochdruckeisphasen hergestellt und mit Deuteronen-NMR Techniken unter Raumdruck untersucht. Die amorphen Eise stellen ein besonders interessantes und intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet dar. Die erstmals durchgeführten temperaturabhängigen Relaxationsmessungen zeigen, dass die Spin-Gitter Relaxationszeit eine geeignete Größe zur Charakterisierung der amorphen Eise darstellt. Alle drei amorphen Eise unterscheiden sich deutlich in ihren temperaturabhängigen T_1 -Zeiten, die Relaxationszeit kann daher als Monitorparameter zum Studium der Übergänge zwischen den einzelnen Eisphasen benutzt werden.

Die Transformation von HDA nach LDA findet bei unserer Heizrate von 1 K/h bei einer Temperatur von 105 K statt. Beim Erwärmen von VHDA entsteht bei Temperaturen über 105 K dagegen eine relaxierte Form, die in ihren T_1 -Zeiten denen von HDA gleicht. Diese wandelt sich schließlich bei 115 K in LDA um. Diese Ergebnisse, insbesondere die Identifikation eines HDA-ähnlichen Zustands, sind in hervorragender Übereinstimmung mit Resultaten aus Neutronenstreuexperimenten zu strukturellen und vibratorischen Eigenschaften der amorphen Eise. Aus einer Analyse unserer Daten lässt sich schließen, dass der relaxierte Zwischenzustand keine inhomogene Mischung aus VHDA und LDA ist und die VHDA/LDA-Transformation demnach keinen Phasenübergang erster Ordnung darstellt. In der Literatur wird die Klassifizierung dieses Übergangs zur Zeit noch kontrovers diskutiert.

Am Eis II wurden zum ersten Mal Relaxationsmessungen und Stimulierte Echo-Experimente durchgeführt. Die beobachtete Temperatur von 145 K für den Übergang von Eis II nach Eis I_c ist unter Berücksichtigung unserer Heizrate von etwa 1 K/Tag im Einklang mit Angaben aus der Literatur. Die Relaxationskurven zeigen einen bimodalen Verlauf. Strukturelle Heterogenitäten durch Ver-

unreinigung mit anderen Eisphasen konnten als mögliche Ursache mittels Röntgendiffraktionsanalyse ausgeschlossen werden. Während die langsame Relaxationskomponente keine Temperaturabhängigkeit zeigt, lässt die Zeitkonstante der schnellen Komponente arrheniusartiges Verhalten erkennen, allerdings mit einer Aktivierungsenergie von nur 2 kJ mol^{-1} . Dieser Wert ist zu klein, um auf Reorientierungsbewegungen als Relaxationsmechanismus zurückgeführt zu werden.

Der Zerfall des Stimulierten Echos ist nur um etwa eine Größenordnung schneller als der durch Relaxation hervorgerufene Abfall der Echoamplitude. Die sich ergebende Korrelationszeit ist temperaturunabhängig, der Korrelationszerfall kann daher nicht auf molekularer Dynamik beruhen. Stattdessen kommt Spindiffusion in Betracht. Diese Interpretation wird unterstützt durch Erkenntnisse zur Geometrie des zugrundeliegenden Prozesses. Diese weist keine Kleinwinkelsprünge auf, die zu erwarten wären, falls Reorientierungsdynamik den Korrelationszerfall verursacht.

Ein Vergleich der Messdaten mit Ergebnissen aus Simulationen deutet ebenfalls auf Spindiffusion als Ursache des Korrelationszerfalls hin. Des Weiteren zeigen die Rechnungen, dass Spindiffusion nur entlang bevorzugter Pfade stattfinden kann. Das könnte erklären, warum sie sich nicht erkennbar auf das Relaxationsverhalten auswirkt, denn die im Eis II vorhandene starke Streckung der Relaxationskurve ist andernfalls mit Spindiffusion nicht zu vereinbaren.

Im Eis II wurde in seinem Stabilitätsbereich unter Raumdruck auf Zeitskalen von $10 \text{ }\mu\text{s}$ bis etwa 100 s keine Rotationsdynamik beobachtet. Vielmehr gibt es starke Indizien für ein räumlich eingeschränktes Auftreten von Spindiffusion. Die Existenz von Spindiffusion wurde bisher in keiner D_2O -Eisphase beobachtet.

Kapitel 8

Summary

Deuteron-NMR is an approved method for the investigation of molecular dynamics in amorphous and crystalline solids. The applied techniques comprise amongst others spin-lattice relaxation measurements and stimulated echo experiments.

Based on the findings in ice I_h the objective of this work was to produce different high pressure ice phases and measure them at ambient pressure. The amorphous ices constitute a particularly interesting and intensely treated field of research. Temperature dependent relaxation measurements were performed for the first time. They show the applicability of the spin-lattice relaxation time for the characterization of the amorphous ices. All three amorphous ices differ significantly in their temperature dependent T_1 -values. Therefore the relaxation time can be used to monitor the transitions between the individual ice phases.

Applying a heating rate of 1 K/h the transformation of HDA into LDA takes place at a temperature of 105 K. By contrast, warming up VHDA to temperatures above 105 K leads to a relaxed form with relaxation times that resemble the values of HDA. This modification eventually transforms into LDA at 115 K. These findings are in excellent agreement with results from neutron scattering studies of structural and vibrational properties of the amorphous ices. This holds in particular for the identification of an HDA-like state. Our data analysis indicates that this intermediate state is not an inhomogeneous mixture of VHDA and LDA, suggesting that the VHDA/LDA transition is not of a simple first order type. In the ice community the classification of this transition is still a matter of controversial debate.

In ice II relaxation measurements and stimulated echo experiments were performed for the first time. The observed temperature of the transition from ice II to ice I_c , 145 K, is consistent with literature data, considering our heating rate of about 1 K/day. The relaxation curves show a bimodal evolution. This is not due to structural heterogeneities, because additional X-ray diffraction measurements exclude a contamination of our samples with other ice phases. The slow relaxing component displays no temperature dependence. The time constant of the

fast component reveals Arrhenius-like behaviour, although the activation energy is only 2 kJ mol^{-1} . Such a small value can not be attributed to reorientation dynamics as the origin of relaxation in ice II.

The decay of the stimulated echo is only about one order of magnitude faster than the decay due to spin-lattice relaxation. The resulting correlation time is temperature independent. Hence, the loss of correlation can not be due to molecular dynamics. However, it could stem from spin diffusion, which is known to induce frequency shifts of individual spins in deuteron systems. This interpretation is supported by the analysis of the geometry of the underlying process. The geometry exhibits no small angle jumps as would be expected if the stimulated echo decay originates from structural reorientation dynamics.

A comparison of the experimental data with results from simulations also suggests that spin diffusion could be the reason of the correlation decay. These calculations show that spin diffusion takes place only along preferred pathways. This could be the reason why spin diffusion doesn't affect the observable relaxation behaviour. Otherwise, the strong stretching of the relaxation curve found in ice II is not in accordance with spin diffusion.

No rotation dynamics with time scales from $10 \text{ }\mu\text{s}$ to about 100 s were observed in ice II in its stability region at ambient pressure. In fact, there are strong indications for a spatially restricted occurrence of spin diffusion. The existence of spin diffusion was never observed in D_2O ice phases so far.

Anhang A

Kubisches Eis

Kubisches Eis aus Eis II

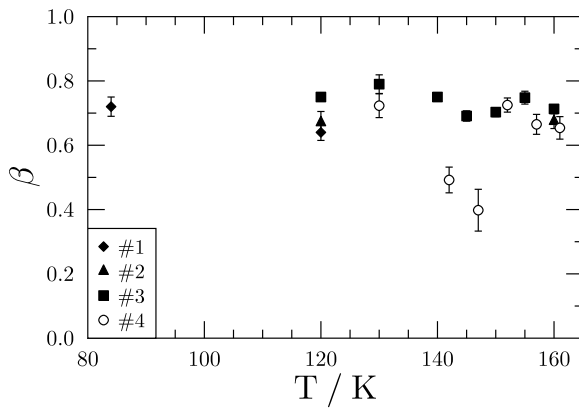


Abbildung A.1: Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Streckparameters β aus den Fits an die Relaxationskurven im Eis I_c . Das kubische Eis wurde aus Eis II gewonnen (Kap. 6). Gezeigt werden Ergebnisse von 4 Proben, Probe #4 wurde bei 54,6 MHz gemessen, die übrigen bei 46,7 MHz. β schwankt im wesentlichen um Werte von 0,7.

Das kubische Eis ist eigentlich nicht Gegenstand dieser Arbeit. Wir erhalten es durch Erwärmen der im Fokus dieser Arbeit stehenden Eisphasen LDA und Eis II. Insbesondere zur Diskussion der Ergebnisse zum Eis II werden auch die entsprechenden Werte der Eis I_c -Proben herangezogen, die aus der Transformation von Eis II entstanden sind (vgl. Abschnitt 6.1). Dies betrifft auch die hier dargestellte Temperaturabhängigkeit des Streckparameters.

Anhang B

Eis II

Stimulierte Echo-Experimente

Messungen bei $T = 84$ K an Probe #1

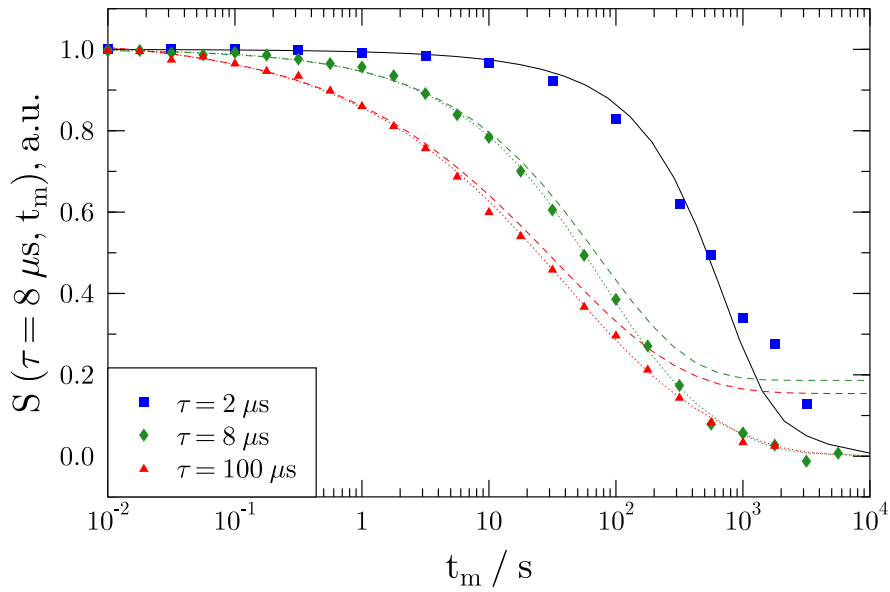


Abbildung B.1: Normierte Stimulierte Echo-Daten von Eis II bei $T = 84$ K und $t_w = 100$ s für drei verschiedene Evolutionszeiten $\tau = 100 \text{ ns}$ (\triangle), $\tau = 8 \text{ ns}$ (\diamond) und $\tau = 2 \text{ ns}$ (\square). Zusätzlich sind der zugehörige Relaxationsfaktor $\Phi^*(t_w, t_m)$ (durchgezogene Linie) und die sich aus dem Fit (gepunktete Linien) ergebenden, reinen Stimulierten Echo-Anteile der Abfallkurven dargestellt (gestrichelte Linien). Für $\tau = 2 \text{ ns}$ war keine Auswertung möglich.

Tabellierte Daten zu den Abb. 6.6 und B.1:

t_w/s	$\tau/\mu\text{s}$	τ_c/s	β	S_∞	$\langle \tau_c \rangle/\text{s}$
7000	8	102.2 ± 20.5	0.574 ± 0.044	0.119 ± 0.060	165.0 ± 33.1
100	8	78.4 ± 12.6	0.725 ± 0.053	0.179 ± 0.056	95.5 ± 15.3
1000	8	74.9 ± 6.9	0.620 ± 0.017	0.186 ± 0.023	108.1 ± 10.0
1000	100	34.2 ± 3.3	0.437 ± 0.017	0.149 ± 0.020	94.2 ± 9.1

Anhang C

Simulationen

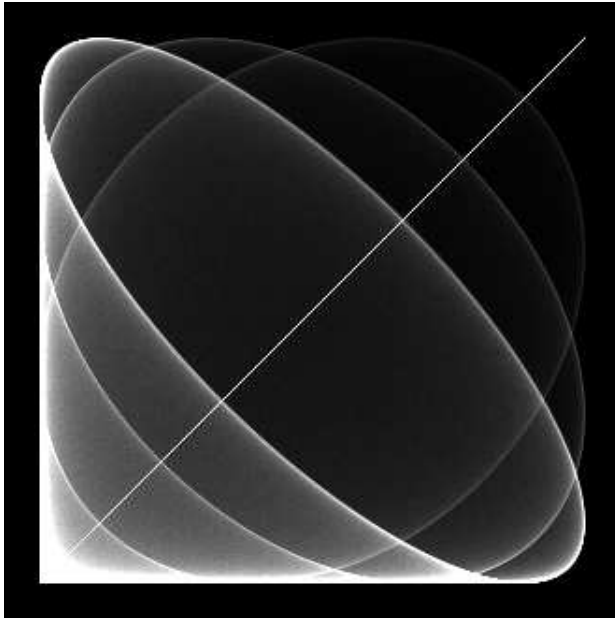


Abbildung C.1: Simuliertes 2D-Austauschspektrum von Eis I_h für $t_m \rightarrow \infty$. Dieser Endzustand ist durch die den Molekülen zugänglichen Orientierungen bestimmt. Deutlich sind die drei Austauschellipsen zu erkennen, die den drei Sprungwinkeln entsprechen (vgl. Abb. C.4).¹

Aus den resultierenden Daten der in Abschnitt 6.3 diskutierten Simulationen lassen sich auch 2D-Spektren berechnen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit beschränkt man sich dabei auf einen Anteil, der jedoch alle Informationen enthält. Dieser wird auch in den Abbildungen dieses Abschnitts gezeigt. Das komplette Spektrum lässt sich durch Spiegelung an der Nebendiagonalen und anschließende Addition gewinnen.

Im hexagonalen Eis existieren drei in der NMR unterscheidbare Sprungwinkel (siehe Abb. C.4). Die zugehörigen Austauschellipsen sind in Abb. C.1 zu sehen. Abb. C.2 zeigt die Situation im Eis II. Wegen der zahlreich vorhandenen Sprungwinkel sind hier wesentlich mehr Ellipsen zu beobachten.

¹Dargestellt ist nur ein Teil des Spektrums, der jedoch alle Informationen enthält (vgl. die Symmetrie des Pake-Spektrums).

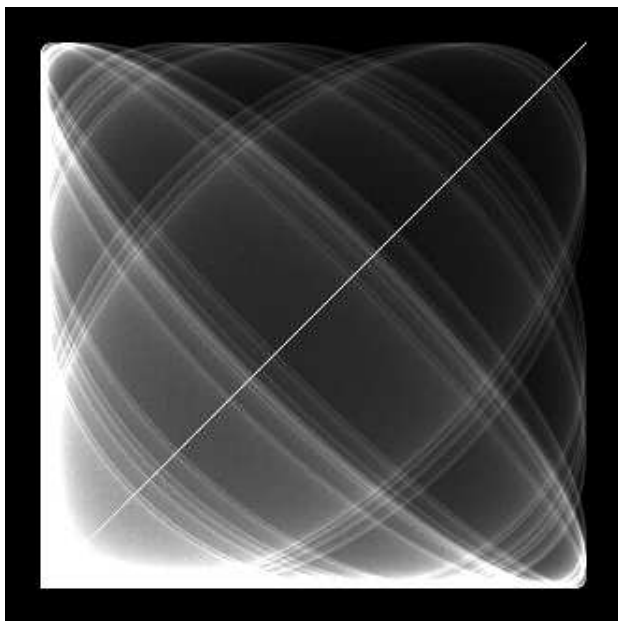


Abbildung C.2: Simuliertes 2D-Austauschspektrum von Eis II für $t_m \rightarrow \infty$. Dieser Endzustand ist durch die den Molekülen zugänglichen Orientierungen bestimmt. Entsprechend der vielen vorhandenen Sprungwinkel sind hier wesentlich mehr Austauschellipsen als im Eis I_h zu erkennen (vgl. Abb. C.5).²

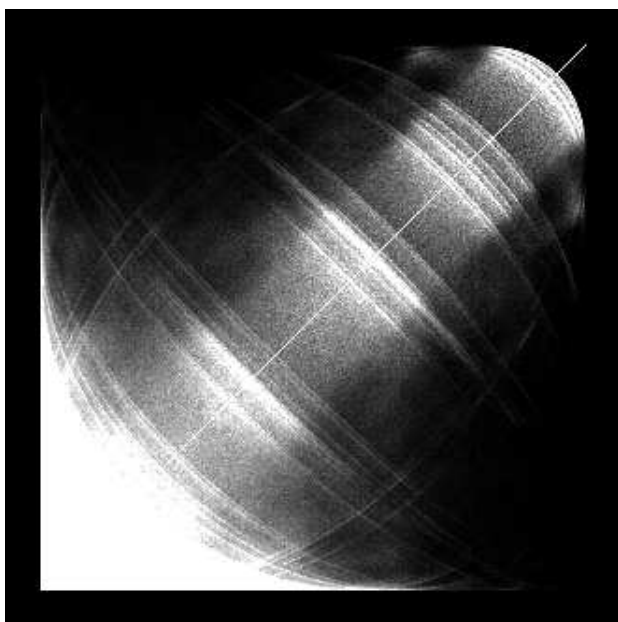


Abbildung C.3: Simuliertes 2D-Austauschspektrum von Eis II für Spindiffusion mit $t_m = 10000$ und ca. 150000 Trajektorien. Die im Endzustand vorhandenen Austauschellipsen sind auch hier zu erkennen, jedoch nur teilweise. Offensichtlich findet Spindiffusion nicht zwischen allen vorhandenen Orientierungen statt.²

Abb. C.3 zeigt eine Simulation von Spindiffusion bei einer langen Mischzeit. Die im Endzustand vorhandenen Ellipsen (C.2) sind nur teilweise zu erkennen. Die Spindiffusion erreicht demnach nicht alle im Eis II strukturell zur Verfügung stehenden Orientierungen. Selbst für lange Mischzeiten unterliegt sie räumlichen Beschränkungen.

In den Abbildungen C.4 und C.5 sind die Reorientierungswinkelverteilungen

²Dargestellt ist nur ein Teil des Spektrums, der jedoch alle Informationen enthält (vgl. die Symmetrie des Pake-Spektrums).

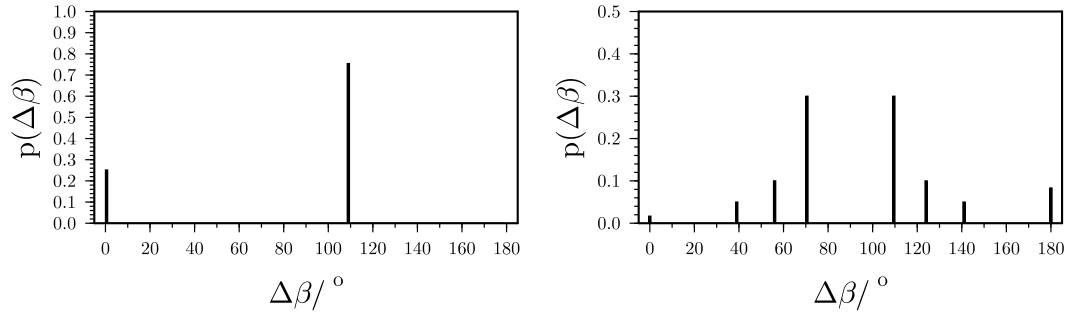


Abbildung C.4: Reorientierungswinkelverteilung der Endzustände in Eis I_h. Links dargestellt der schnelle lokale Sprungprozess und rechts die langsame Translation.³

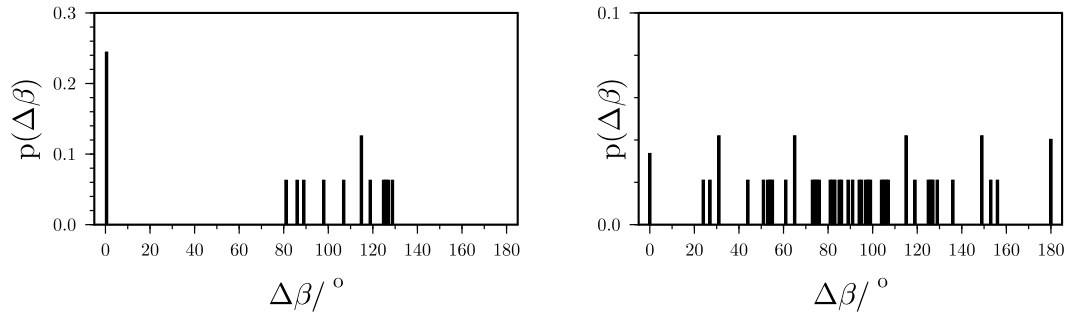


Abbildung C.5: Reorientierungswinkelverteilung der Endzustände in Eis II. Links dargestellt der lokale Sprungprozess und rechts alle in einer Einheitszelle möglichen.³

der Endzustände im Eis I_h und Eis II dargestellt.³ Für die Anzahl der in 2D-Spektren auftauchenden Ellipsen ist zu beachten, dass dort zu 90° symmetrische Sprungwinkel nicht unterschieden werden können.

³Die Berechnung dieser Winkelverteilungen wurde von Burkhard Geil durchgeführt.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford (1961)
- [2] O. Andersson, Relaxation Time of Water's High-Density Amorphous Ice Phase, Phys. Rev. Lett., **95**, 205503 (2005)
- [3] C. A. Angell, Liquid Fragility and the Glass Transition in Water and Aqueous Solutions, Chem. Rev., **102**, 2627–2650 (2002)
- [4] C. A. Angell, Amorphous Water, Annu. Rev. Phys. Chem., **55**, 559–583 (2004)
- [5] C. A. Angell, Glass transition dynamics in water and other tetrahedral liquids: 'order-disorder' transitions versus 'normal' glass transitions, J. Phys.: Condens. Matter, **19**, 205112 (2007)
- [6] J. D. Bernal and R. H. Fowler, A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions, J. Chem. Phys., **1**, 515 (1933)
- [7] J. E. Bertie, L. D. Calvert, and E. Whalley, Transformations of ice II, ice III, and ice V at atmospheric pressure, J. Chem. Phys., **38**, 840 (1963)
- [8] J. E. Bertie and E. Whalley, Infrared spectra of ices II, III, and V in the range 4000 to 350 cm^{-1} , J. Chem. Phys., **40**, 1646 (1964)
- [9] F. Bloch, Nuclear Induction, Phys. Rev., **70**, 460 (1946)
- [10] N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound, Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption, Phys. Rev., **73**, 679 (1948)
- [11] N. Bloembergen, On The Interaction of Nuclear Spins in a Crystalline Lattice, Physica, **15**, 386 (1949)
- [12] N. Bjerrum, Structure and Properties of Ice, Science, **115**, 385–390 (1952)

- [13] D. T. Bowron, J. L. Finney, A. Hallbrucker, I. Kohl, T. Loerting, E. Mayer, and A. K. Soper, The local and intermediate range structures of the five amorphous ices at 80 K and ambient pressure: A Faber–Ziman and Bhatia–Thornton analysis, *J. Chem. Phys.*, **125**, 194502 (2006)
- [14] P. W. Bridgman, Water, in the liquid and five solid forms, under pressure, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, **47**, 441–558 (1912)
- [15] P. W. Bridgman, The pressure–volume–temperature relations of the liquid, and the phase diagram of heavy water, *J. Chem. Phys.*, **3**, 597–605 (1935)
- [16] P. W. Bridgman, The phase diagram of water to 45,000 kg/cm², *J. Chem. Phys.*, **5**, 964–966 (1937)
- [17] P. G. Debenedetti, One substance, two liquids?, *Nature*, **392**, 127–129 (1998)
- [18] P. G. Debenedetti, Supercooled and glassy water, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, R1669–R1726 (2003)
- [19] G. Diezemann, Dipolar interactions in deuteron spin systems. I. Spin diffusion, *J. Chem. Phys.*, **103**, 6368 (1995)
- [20] L. G. Dowell and A. P. Rinfret, Low–temperature forms of ice as studied by X–ray diffraction, *Nature*, **188**, 1144–1148 (1960)
- [21] J. L. Finney, A. Hallbrucker, I. Kohl, A. K. Soper, D. T. Bowron, Structures of High and Low Density Amorphous Ice by Neutron Diffraction, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 225503 (2002)
- [22] J. L. Finney, D. T. Bowron, A. K. Soper, T. Loerting, E. Mayer, and A. Hallbrucker, Structure of a New Dense Amorphous Ice, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 205503 (2002)
- [23] N. H. Fletcher, *The Chemical Physics of Ice*, Cambridge University Press, New York (1970)
- [24] G. Fleischer and F. Fujara, NMR as a Generalized Incoherent Scattering Experiment, in 'NMR', Springer, Berlin, **30**, 159–207 (1994)
- [25] A. D. Fortes, I. G. Wood, J. P. Brodholt, and L. Vočadlo, *Ab initio* simulation of the ice II structure, *J. Chem. Phys.*, **119**, 4567 (2003)
- [26] F. Franks, *Water — A comprehensive Treatise*, Plenum Press, New York–London (1972)
- [27] G. Franzese, M. I. Marques, and H. E. Stanley, Intramolecular coupling as a mechanism for a liquid–liquid phase transition, *Phys. Rev. E*, **67**, 011103 (2003)

- [28] F. Fujara, S. Wefing, and H. W. Spiess, Dynamics of Molecular Reorientations: Analogies between Quasielastic Neutron Scattering and Deuteron NMR Spin Alignment, *J. Chem. Phys.*, **84**, 4579–4584 (1986)
- [29] F. Fujara, S. Wefing, and W. F. Kuhs, Direct observation of tetrahedral jumps in ice Ih, *J. Chem. Phys.*, **88**, 6801 (1988)
- [30] B. Geil, F. Fujara, and H. Sillescu, ^2H NMR Time Domain Analysis of Ultraslow Reorientations in Supercooled Liquids, *J. Magn. Reson.*, **130**, 18–26 (1998)
- [31] B. Geil and G. Hinze, Influence of data treatment on the shape of ^2H NMR T_1 curves, *Chem. Phys. Lett.*, **216**, 51–55 (1993)
- [32] B. Geil, M. M. Koza, F. Fujara, H. Schober, and F. Natali, Absence of fast precursor dynamics of low-density amorphous ice around its hypothetical glass transition temperature, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 677–679 (2004)
- [33] B. Geil, T. M. Kirschgen, and F. Fujara, Mechanism of proton transport in hexagonal ice, *Phys. Rev. B*, **72**, 014304 (2005)
- [34] B. Geil, G. Diezemann, and R. Böhmer, Correlation of primary relaxations and high-frequency modes in supercooled liquids. I. Theoretical background of a nuclear magnetic resonance experiment, *Phys. Rev. E*, **74**, 041501 (2006)
- [35] N. Giovambattista, H. E. Stanley, and F. Sciortino, Relation between the High-Density Phase and the Very-High-Density Phase of Amorphous Solid Water, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 107803 (2005)
- [36] N. Giovambattista, H. E. Stanley, and F. Sciortino, Phase diagram of amorphous solid water: Low-density, high-density, and very-high-density amorphous ices, *Phys. Rev. E*, **72**, 031510 (2005)
- [37] M. Goldman, Advances in Magnetic Resonance: Formal Theory of Spin-Lattice Relaxation, *J. Magn. Reson.*, **149**, 160–187 (2001)
- [38] R. Gross and A. Marx, *Festkörperphysik, Vorlesungsskript*, TU München (2004)
- [39] M. Guthrie, J. Urquidi, C. A. Tulk, C. J. Benmore, D. D. Klug, and J. Neufeind, Direct structural measurements of relaxation processes during transformations in amorphous ice, *Phys. Rev. B*, **68**, 184110 (2003)
- [40] B. Guillot and Y. Guissani, Polyamorphism in low temperature water: A simulation study, *J. Chem. Phys.*, **119**, 11740 (2003)
- [41] E. L. Hahn, Spin Echoes, *Phys. Rev.*, **80**, 580 (1950)

- [42] Y. P. Handa, O. Mishima, and E. Whalley, High-density amorphous ice. III. Thermal properties, *J. Chem. Phys.*, **84**, 2766 (1986)
- [43] Y. P. Handa, D. D. King, and E. Whalley, Energies of the phases of ice at low temperature and pressure relative to ice Ih, *Can. J. Chem.*, **66**, 919 (1988)
- [44] G. Hinze, G. Diezemann, and H. Sillescu, Deuteron spin diffusion and spin lattice relaxation in amorphous solids, *J. Chem. Phys.*, **104**, 430 (1996)
- [45] P. V. Hobbs, *Ice Physics*, Clarendon Press, Oxford (1974)
- [46] G. P. Johari and O. Andersson, Water's polyamorphic transitions and amorphization of ice under pressure, *J. Chem. Phys.*, **120**, 6207 (2004)
- [47] G. P. Johari and O. Andersson, Vibrational and relaxational properties of crystalline and amorphous ices, *Thermochim. Acta*, **461**, 14–43 (2007)
- [48] B. Kamb, Ice II: A proton-ordered form of ice, *Acta Crystallogr.*, **17**, 1437 (1964)
- [49] B. Kamb, W. C. Hamilton, S. J. LaPlaca, and A. Prakash, Ordered proton configuration in ice II, from single-crystal neutron diffraction, *J. Chem. Phys.*, **55**, 567 (1971)
- [50] A. Kenanoglu, Deuteronen-NMR T₁-Messungen an amorphem Eis, Diplomarbeit, Universität Dortmund (1999)
- [51] C. P. Khattak and D. E. Cox, Profile Analysis of X-ray Powder Diffraction Data: Structural Refinement of La_{0.75}Sr_{0.25}CrO₃, *J. Appl. Cryst.*, **10**, 405–411 (1977)
- [52] R. Kimmich, *NMR: tomography, diffusometry, relaxometry*, Springer-Verlag, Berlin (1997)
- [53] Th. M. Kirschgen, M. D. Zeidler, B. Geil, and F. Fujara, A deuteron NMR study of the tetrahydrofuran clathrate hydrate, part 1 & 2, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 5243 & 5247 (2003)
- [54] D. D. Klug, Dense ice in detail, *Nature*, **420**, 749 (2002)
- [55] S. Klotz, Th. Strässle, R. J. Nelmes, J. S. Loveday, G. Hamel, G. Rousse, B. Canny, J. C. Chervin, and A. M. Saitta, Nature of the Polyamorphic Transition in Ice under Pressure, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 025506 (2005)
- [56] S. Klotz, Th. Strässle, A. M. Saitta, G. Rousse, G. Hamel, R. J. Nelmes, J. S. Loveday, and M. Guthrie, In situ neutron diffraction studies of high density amorphous ice under pressure, *J. Phys.: Condens. Matter*, **17**, 967 (2005)

- [57] S. Knuts, L. Ojamae, and K. Hermansson, An *ab initio* study of the OH stretching frequencies in ice II, ice VIII, and ice IX, J. Chem. Phys., **99**, 2917 (1993)
- [58] M. M. Koza, H. Schober, A. Tölle, F. Fujara, and T. Hansen, Formation of ice XII at different conditions, Nature, **397**, 660 (1999)
- [59] M. M. Koza, H. Schober, T. Hansen, A. Tölle, and F. Fujara, Ice XII in Its Second Regime of Metastability, Phys. Rev. Lett., **84**, 4112 (2000)
- [60] M. M. Koza, Studium der statischen und dynamischen Eigenschaften amorpher und kristalliner Wasserphasen und ihrer Umwandlungskinetik, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2001)
- [61] M. M. Koza, H. Schober, H. E. Fischer, T. Hansen, and F. Fujara, Kinetics of the high- to low-density amorphous water transition, J. Phys.: Condens. Matter, **15**, 321 (2003)
- [62] M. M. Koza, H. Schober, B. Geil, M. Lorenzen, and H. Requardt, Crystalline inelastic response of high-density amorphous ice, Phys. Rev. B, **69**, 024204 (2004)
- [63] M. M. Koza, B. Geil, K. Winkel, C. Köhler, F. Czeschka, M. Scheuermann, H. Schober, and T. Hansen, Nature of Amorphous Polymorphism of Water, Phys. Rev. Lett., **94**, 125506 (2005)
- [64] M. M. Koza, T. Hansen, R. P. May, and H. Schober, Link between the diversity, heterogeneity and kinetic properties of amorphous ice structures, J. Non-Cryst. Solids, **352**, 4988–4993 (2006)
- [65] M. M. Koza, R. P. May, and H. Schober, On the heterogeneous character of water's amorphous polymorphism, J. Appl. Cryst., **40**, s517–s521 (2007)
- [66] M. H. Levitt, Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance, John Wiley & Sons Ltd, Chichester (2001)
- [67] J.-C. Li, J. D. Londono, and D. K. Ross, An inelastic incoherent neutron scattering study of ice II, IX, V, and VI—in the range from 2 to 140 meV, J. Chem. Phys., **94**, 6770 (1991)
- [68] J. D. Londono, W. F. Kuhs, and J. L. Finney, Neutron diffraction studies of ices III and IX on under-pressure and recovered samples, J. Chem. Phys., **98**, 4878 (1993)
- [69] T. Loerting, C. Salzmann, I. Kohl, E. Mayer, and A. Hallbrucker, A second distinct structural 'state' of high-density amorphous ice at 77 K and 1 bar, Phys. Chem. Chem. Phys., **3**, 5355 (2001)

- [70] C. Lobban, J. L. Finney, and W. F. Kuhs, The p–T dependency of the ice II crystal structure and the effect of helium inclusion, *J. Chem. Phys.*, **117**, 3928 (2002)
- [71] T. Loerting and N. Giovambattista, Amorphous ices: experiments and numerical simulations, *J. Phys.: Condens. Matter*, **18**, R919–R977 (2006)
- [72] T. Loerting, W. Schustereder, K. Winkel, C. G. Salzmann, I. Kohl, and E. Mayer, Amorphous Ice: Stepwise Formation of Very–High–Density Amorphous Ice from Low–Density Amorphous Ice at 125 K, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 025702 (2006)
- [73] F. Löw, NMR–Untersuchungen zur Dynamik in der Hochdruckeisphase II, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt (2007)
- [74] R. Ludwig, The Puzzling Properties of Supercooled and Glassy Water, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 3402–3405 (2006)
- [75] G. Malmros and J. O. Thomas, Least–Squares Structure Refinement Based on Profile Analysis of Powder Film Intensity Data Measured on an Automatic Microdensitometer, *J. Appl. Cryst.*, **10**, 7–11 (1977)
- [76] E. Mayer, New method for vitrifying water and other liquids by rapid cooling of their aerosols, *J. Appl. Phys.*, **58**, 663 (1985)
- [77] G. G. Malenkov, E. A. Zheligovskaya, A. A. Averkiev, I. Natkaniec, L. S. Smirnov, L. Bobrowicz–Sarga, and S. I. Bragin, Dynamics of hydrogen–bonded water networks under high pressure: neutron scattering and computer simulation, *High Pressure Research*, **17**, 273 (2000)
- [78] O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley, ‘Melting ice’ I at 77 K and 10 kbar: a new method of making amorphous solids, *Nature*, **310**, 393 (1984)
- [79] O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley, An apparently first–order transition between two amorphous phases of ice induced by pressure, *Nature*, **314**, 76 (1985)
- [80] O. Mishima, Reversible first–order transition between two H_2O amorphs at ≈ 0.2 GPa and ≈ 135 K, *J. Chem. Phys.*, **100**, 5910 (1994)
- [81] O. Mishima, Relationship between melting and amorphization of ice, *Nature*, **384**, 546 (1996)
- [82] O. Mishima and H. E. Stanley, The relationship between liquid, supercooled and glassy water, *Nature*, **396**, 329 (1998)

- [83] O. Mishima and H. E. Stanley, Decompression-induced melting of ice IV and the liquid-liquid transition in water, *Nature*, **392**, 164 (1998)
- [84] O. Mishima and Y. Suzuki, Propagation of the polyamorphic transition of ice and the liquid-liquid critical point, *Nature*, **419**, 599 (2002)
- [85] R. J. Nelmes, J. S. Loveday, T. Strässle, C. L. Bull, M. Guthrie, G. Hamel, and S. Klotz, Annealed high-density amorphous ice under pressure, *Nat. Phys.*, **2**, 414 (2006)
- [86] L. Pauling, The Structure and Entropy of Ice and of Other Crystals with Some Randomness of Atomic Arrangement, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2680–2684 (1935)
- [87] V. F. Petrenko and R. W. Whitworth, *Physics of Ice*, Oxford University Press, Oxford (1999)
- [88] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, and H. E. Stanley, Phase behaviour of metastable water, *Nature*, **360**, 324 (1992)
- [89] P. H. Poole, F. Sciortino, T. Grande, H. E. Stanley, and C. A. Angell, Effect of Hydrogen Bonds on the Thermodynamic Behavior of Liquid Water, *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 1632 (1994)
- [90] J. Rodriguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Physica B*, **192**, 55 (1993)
- [91] H. M. Rietveld, Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Cryst.*, **22**, 151 (1967)
- [92] H. M. Rietveld, A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65 (1969)
- [93] J. A. Ripmeester, C. I. Ratcliffe, and D. D. Klug, A ^1H and ^2H nuclear magnetic resonance study of amorphous ices at 77 K, *J. Chem. Phys.*, **96**, 8503 (1992)
- [94] C. G. Salzmann, E. Mayer, and A. Hallbrucker, Effect of heating rate and pressure on the crystallization kinetics of high-density amorphous ice on isobaric heating between 0.2 and 1.9 GPa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 5156–5165 (2004)
- [95] C. G. Salzmann, P. G. Radaelli, A. Hallbrucker, E. Mayer, and J. L. Finney, The Preparation and Structures of Hydrogen Ordered Phases of Ice, *Science*, **311**, 1758 (2006)

- [96] C. G. Salzmann, T. Loerting, S. Klotz, P. W. Mirwald, A. Hallbrucker, and E. Mayer, Isobaric annealing of high-density amorphous ice between 0.3 and 1.9 GPa: *in situ* density values and structural changes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 386 (2006)
- [97] D. Schäfer, J. Leisen, and H. W. Spiess, Experimental Aspects of Multidimensional Exchange Solid-State NMR, *J. Magn. Reson.*, **115**, 60–79 (1995)
- [98] M. Scheuermann, B. Geil, K. Winkel, and F. Fujara, Deuteron spin lattice relaxation in amorphous ices, *J. Chem. Phys.*, **124**, 224503 (2006)
- [99] K. Schmidt-Rohr and H. W. Spiess, *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*, Academic Press, London (1994)
- [100] C. Schmidt, B. Blümich, and H. W. Spiess, Deuteron Two-Dimensional Exchange NMR in Solids, *J. Magn. Reson.*, **79**, 269–290 (1988)
- [101] W. Schnauss, F. Fujara, K. Hartmann, and H. Sillescu, Nonexponential ^2H Spin-Lattice Relaxation as a Signature of the Glassy State, *Chem. Phys. Lett.*, **166**, 381 (1990)
- [102] W. Schnauss, ^2H NMR Relaxationsuntersuchungen an niedermolekularen organischen Glasbildnern im viskosen Bereich und im Glas, Dissertation, Universität Mainz (1991)
- [103] W. Schnauss, F. Fujara, and H. Sillescu, The molecular dynamics around the glass transition and in the glassy state of molecular organic systems: A ^2H -nuclear magnetic resonance (NMR) study, *J. Chem. Phys.*, **97**, 1378 (1992)
- [104] H. Schober, M. M. Koza, A. Tölle, C. Masciovecchio, F. Sette, and F. Fujara, Crystal-like High Frequency Phonons in the Amorphous Phases of Solid Water, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 4100 (2000)
- [105] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag, Berlin (1978)
- [106] R. J. Speedy, Two waters and no ice please, *Nature*, **380**, 289 (1996)
- [107] H. W. Spiess, Deuteron spinalignment: A probe for studying ultraslow motions in solids and solid polymers, *J. Chem. Phys.*, **72**, 6755 (1980)
- [108] G. Tammann, Über die Grenzen des festen Zustandes IV, *Annalen der Physik*, **4**, 1 (1900)
- [109] Y. Tajima, T. Matsuo, and H. Suga, Calorimetric study of phase transition in hexagonal ice doped with alkali hydroxides, *J. Phys. Chem. Solids*, **45**, 1135 (1984)

- [110] D. A. Torchia and A. Szabo, *J. Magn. Reson.*, **49**, 107 (1982)
- [111] J. S. Tse, D. D. Klug, M. Guthrie, C. A. Tulk, C. J. Benmore, and J. Urquidi, Investigation of the intermediate- and high-density forms of amorphous ice by molecular dynamics calculations and diffraction experiments, *Phys. Rev. B*, **71**, 214107 (2005)
- [112] C. A. Tulk, C. J. Benmore, J. Urquidi, D. D. Klug, J. Neuefeind, B. Tomberli, and P. A. Egelstaff, Structural Studies of Several Distinct Metastable Forms of Amorphous Ice, *Science*, **297**, 1320 (2002)
- [113] P. Waldstein, S. W. Rabideau, and J. A. Jackson, Nuclear Magnetic Resonance of Single Crystals of D₂O Ice, *J. Chem. Phys.*, **41**, 3407 (1964)
- [114] W. Wagner, A. Saul, and A. Pruß, International Equations for the Pressure along the Melting and along the Sublimation Curve of Ordinary Water Substance, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **23**, 515 (1994)
- [115] G. J. Wilson, R. K. Chan, D. W. Davidson, and E. Whalley, Dielectric properties of ice II, III, V, and VI, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2384 (1965)
- [116] G. Williams and D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 80 (1970)
- [117] K. Winkel, Studium der ultralangsamten Reorientierungsdynamik in amorphen Eisphasen, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt (2004)
- [118] K. Winkel, M. S. Elsaesser, E. Mayer, and T. Loerting, Water polyamorphism: Reversibility and (dis)continuity, *J. Chem. Phys.*, **128**, 044510 (2008)

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Marco Fred Scheuermann
Anschrift: Taunusstr. 42
64289 Darmstadt
Tel. 06151/6692072
geboren: am 24.07.1976 in Alzenau i. Ufr.
Familienstand: ledig

Schulische Ausbildung:

1983–87 Grundschole in Kleinostheim
1987–96 Gymnasium in Aschaffenburg
1996 Abitur
11/1996–11/1997 Zivildienst

Studium:

10/1997 Beginn Studium der Physik an der Technischen Universität
Darmstadt
10/1999 Vordiplom
9/2000–7/2001 Auslandsstudium am Trinity College Dublin, Irland
7/2003 Abschluss *Diplom-Physiker* an der TU Darmstadt
Thema der experimentellen Diplomarbeit am Institut für
Festkörperphysik bei Prof. Dr. H. Benner: „Raumzeitliche
Stochastische Resonanz in gekoppelten Schmitt-Triggern“

Promotion:

seit 12/2003 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich Physik an der
Technischen Universität Darmstadt in der Arbeitsgruppe von
Prof. Dr. F. Fajara

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Bisher habe ich noch keinen Promotionsversuch unternommen.

Darmstadt, 30.Juni 2008

(Marco Scheuermann)

Danksagung

Die letzten Zeilen dieses Schriftstücks sind all jenen gewidmet, die auf die eine oder andere Art zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herzlichst bedanken möchte ich mich bei

Prof. Dr. Franz Fujara für die Vergabe dieses spannenden Themas und seinem Interesse am Fortgang des Projekts und meinen Ergebnissen. Insbesondere die großzügige Vergabe von Spektrometer-Messzeit ermöglichte diese Arbeit. Seine freundliche und offene Art sowie die Diskurse jenseits von NMR und Eis empfand ich als sehr stimulierend.

Dr. Burkhard Geil, der mein Interesse an diesem Projekt weckte und mich durch sein Betreuungsangebot zu dessen Übernahme verleitete, für seine jederzeit vorhandene Bereitschaft, experimentelle Probleme zu diskutieren, seinen Humor, seine schonungslose Kritik, seinen Betreuungseinsatz angesichts seiner Position in Dortmund, und für die mir gewährte wissenschaftliche Freiheit. Dank ihm habe ich viel gelernt.

Katrin Winkel für die Einführung in die Probenpräparation, unsere gemeinsame, lehrreiche Einarbeitung in die experimentellen Aspekte der NMR, und für die zahlreichen fruchtbaren Diskussionen zum amorphen Eis, die erfreulicherweise ab und an immer noch stattfinden.

Florian Löw, der mich bei den Eis II-Messungen tatkräftig unterstützte, für seine Bereitschaft und sein Interesse, sich in die verschiedensten Arbeitsbereiche, insbesondere auch die Röntgenstrukturanalyse, einzuarbeiten. Von unseren zahlreichen Diskussionen haben wir sicherlich beide profitiert, sein neues Projekt zum Ammoniak-Eis sehe ich mit Spannung und v.a. Zuversicht.

Marek Koza, dessen Position in Grenoble mir interessante Aufenthalte an Großforschungseinrichtungen ermöglichte, für anregende Diskussionen und klare Aussagen.

Herrn Plößer für seine helfende Hand im Labor, insbesondere bei der Stickstoffversorgung, und seine praktischen Ideen zur Lösung von Problemen beim Spektrometer und bei der Probenherstellung.

Herrn Fischer für seine praktischen Ratschläge und die Unterstützung an der Röntgenanlage.

Bei allen ehemaligen und derzeitigen Mitgliedern meiner Arbeitsgruppe möchte ich mich für geäußertes Interesse, vielfältige Unterstützung und wertvolle Denkanstöße bedanken, sowie für die angenehme Atmosphäre, Diskussionen jeder Art und sonstige gesellige Aktivitäten.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern für ihr Vertrauen und ihre langjährige Unterstützung.